M.KH. KARAPETIANTZ

INITIATION À LA THÉORIE DES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES

M.KH. KARAPETIANTZ

INITIATION À LA THÉORIE DES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES

PRÉFACE

L'enseignement de la chimie dans le Supérieur doit être fondé sur des bases scientifiques solides; c'est en quelque sorte un cours de chimie supérieure, à la fois plus complet et plus approfondi que celui qui est donné dans le Secondaire. Pour cette raison, on doit faire précéder le cours de chimie minérale par un enseignement de base consacré surtout aux théories modernes de la structure des corps et aux principales lois régissant le déroulement des phénomènes. Il convient de mettre tout particulièrement l'accent sur les théories permettant de généraliser les données relatives à la composition des corps et d'en interpréter les propriétés, en même temps, il faut alléger la partie descriptive du cours dans des limites raisonnables en omettant les détails de peu d'importance. Une initiation physico-chimique permet d'enrichir les fondements théoriques du cours de chimie minérale, elle permet à l'étudiant de s'aider de généralisations théoriques lors de l'analyse des données empiriques, de faire bénéficier cette discipline de l'état actuel des sciences chimiques; faute de quoi ce manuel risquerait de dégénérer en une énumération de faits peu cohérents soumis à des règles de caractère artificiel, parfois illusoires.

Dans la nature et au laboratoire on rencontre les phénomènes les plus variés tels que la synthèse, la dissociation, les réactions chimiques de toutes sortes, des processus alliant les caractères des phénomènes physiques et chimiques (telle la dissolution) à des changements d'ordre physique (cas de la fusion des corps). Si l'on y ajoute la complexité de beaucoup d'entre eux et la diversité des conditions de leur déroulement,— températures, pressions, concentrations, — on se rendra aisément compte à quel point le problème posé est délicat. En effet, il s'agit d'établir, ne serait-ce que sous une forme rudimentaire, une classification de ces phénomènes, d'esquisser certaines généralisations englobant les phénomènes d'un certain type, si approchées soient-elles.

On ne saurait procéder à l'élaboration de ces théories sans avoir au préalable acquis les connaissances nécessaires sur la structure

des atomes et molécules, la nature de la liaison chimique et les modalités de l'interaction intermoléculaire. Pourtant, ces dernières, tout en étant indispensables, ne sont point suffisantes, car les propriétés d'un corps se manifestent le mieux lors des réactions avec d'autres corps. Pour cette raison, en abordant l'étude de la chimie, on doit déjà connaître les lois générales présidant au déroulement des réactions chimiques et des phénomènes qui les accompagnent.

En publiant (en russe) leur ouvrage *Structure des corps* (Moscou, 1977) qui reflète l'expérience acquise au cours de l'enseignement de cette discipline à l'Institut de génie chimique Mendéléev à Moscou, les auteurs — M. Karapétiantz et S. Drakine — ont essayé de résoudre le premier des problèmes envisagés.

Le présent ouvrage cherche à apporter une solution possible au second problème, c.-à-d. à exposer les lois fondamentales régissant les transformations chimiques et les phénomènes qui les accompagnent.

La *Partie I* de cet ouvrage passe en revue les questions qui se rapportent aux phénomènes énergétiques intervenant dans les processus; la *Partie II* expose la théorie de l'affinité chimique. La *Partie III* contient des éléments de la théorie de la vitesse et du mécanisme des réactions. La *Partie IV* est consacrée aux propriétés des solutions. La *Partie V* donne quelques exemples d'application des connaissances exposées dans la *Partie II* à la chimie des éléments; l'auteur considère que ces données peuvent être utiles pour la partie descriptive du cours de chimie minérale. On constatera donc que les questions traitées ne sont pas tout à fait traditionnelles. Le caractère et la séquence des matières exposées s'écartent des normes habituelles.

C'est ainsi qu'outre les exemples classiques d'application de la loi de Hess (*Partie I*), l'auteur envisage la mise à profit de cette loi dans divers cycles thermochimiques comportant des grandeurs telles que le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique, l'énergie du réseau cristallin, la chaleur d'hydratation. C'est ce qui permet de montrer aux élèves le caractère universel de la simple méthode de calcul et d'établir dès le début un rapport entre l'exposé et les problèmes de la structure de la substance.

Dans la *Partie II* et la *Partie III*, consacrées aux aptitudes réactionnelles des corps, l'on se penche principalement sur l'affinité chimique de ces derniers. Certes, les questions de cinétique sont au moins aussi importantes (sinon plus) que celles de la statique des processus. Mais, pour peu que l'on prenne en considération la spécificité et la diversité des facteurs cinétiques ainsi que les énormes difficultés à surmonter pour tenir compte de l'influence qu'ils exercent sur la réactivité des corps, l'évolution des théories concernant le mécanisme de déroulement des processus en rapport avec l'approfondissement de nos connaissances et, enfin, le fait que la plupart des questions à examiner ont trait à la statique de différents proces-

sus, on ne saurait guère contester un tel choix. En effet, la loi d'action de masse et le principe de Le Chatelier, de même que de nombreuses propriétés des solutions (dont la solubilité, les températures de solidification et d'ébullition, la pression de vapeur) auxquelles s'ajoutent les phénomènes intervenant dans ces solutions (dissociation, neutralisation, solvatation, complexation, hydrolyse, etc.), sont avant tout des problèmes d'équilibre. En même temps, il est nécessaire de bien montrer que les questions de statique et de cinétique sont des problèmes de l'éventualité et de la réalité et que l'importance des facteurs énergétique (thermodynamique) et cinétique n'est pas la même pour différents types de transformations : pour les réactions intervenant dans les solutions d'électrolytes (cas de la neutralisation), pour les réactions s'effectuant aux températures élevées et pour d'autres processus « rapides » les rapports cinétiques ont peu d'importance ; par contre, pour les réactions « lentes » et pour les réactions dont les produits sont nettement plus stables que les corps de départ (cas de la combustion), les rapports d'équilibre ne jouent aucun rôle notable.

Nous avons cru nécessaire de recourir dans le présent ouvrage aux notions d'entropie S et de variation d'entropie ΔS, ainsi qu'à la notion de variation de l'énergie de Gibbs ΔG, car nous sommes persuadés qu'à l'heure actuelle il est impossible d'enseigner la chimie dans le Supérieur en se bornant à la notion d'effets thermiques ΔH *. D'autre part, nous savons que les données concernant les grandeurs ΔG et ΔS, qui sont fournies aux étudiants de première année, ne peuvent être complètes ni rigoureuses ; elles ne sont destinées qu'à communiquer l'essentiel, à donner une orientation générale. Apprendre aux étudiants à se servir, dès la première année, des caractéristiques enthalpiques et entropiques, cela signifie non seulement les habituer à étudier les phénomènes les plus variés en s'inspirant de notions générales (interaction chimique, dissolution, etc.), mais aussi les inciter à l'emploi systématique de ces caractéristiques fondamentales, d'abord en chimie minérale, ensuite dans la chimie analytique et organique. En procédant de la sorte, on prépare le terrain pour l'enseignement de la chimie physique qui révélera des aspects nouveaux de ces notions ; celles-ci seront précisées, enrichies de détails et dotées de solides assises mathématiques. C'est, notamment, la raison pour laquelle, lors de l'étude des réactions d'oxydo-réduction, nous nous sommes attachés non seulement à établir les équations, c.-à-d. au côté purement formel de la question, mais aussi au problème de la détermination du sens des réactions et de leur degré de réalisation (taux de conversion).

---

* Le symbole ΔH convient mieux que Q, car le premier montre directement que l'effet thermique est déterminé par le processus, c.-à-d. caractérise la *variation*.

A l'époque actuelle, on est amené de plus en plus souvent à étudier les phénomènes intervenant tant dans les solutions aqueuses qu'en d'autres milieux, aussi bien aux températures basses qu'aux températures élevées; un nombre toujours croissant de réactions intervenant aux températures et pressions hautes et ultra-hautes, au sein de matières fondues, dans les gaz, font l'objet de recherches. De ce fait, se borner à l'étude des potentiels d'électrode $E°$ et, sur leur base, de la f.é.m. E, reviendrait à limiter de façon artificielle toute une gamme de phénomènes à étudier à l'exemple très particulier (quoique important au point de vue pratique) des *solutions fortement diluées* avec *un seul* solvant à *une seule* température (25 °C) et *une seule* pression. Nous nous sommes donc intéressés aux solutions non aqueuses et aux processus intervenant aux températures élevées, et nous avons trouvé utile de traduire la grandeur E ($E°$) au moyen de ΔG.

Dans le présent ouvrage les chapitres consacrés à la vitesse des réactions chimiques (*Partie III*) succèdent à la doctrine de l'affinité chimique, ce qui est en parfait accord avec la logique de la recherche: avant que l'on ne sache si telle ou telle réaction est en principe réalisable, il est vain de tâcher de résoudre les problèmes cinétiques.

En dehors de la description des phénomènes énergétiques intervenant dans les réactions, laquelle est donnée dans la *Partie I* du présent ouvrage, les questions de structure des corps sont aussi traitées dans les autres parties. L'auteur s'est également penché sur le Système périodique des éléments de Mendéléev. Il y a recours lors de l'interprétation des effets thermiques des réactions, lors de l'étude de la réactivité des corps, lors de l'analyse des propriétés des solutions ainsi que dans l'exposé de certaines questions ayant trait à la chimie des éléments (*Partie V*).

Tels sont les points essentiels de la texture du présent ouvrage.

Des applications pratiques répétées et un approfondissement constant des connaissances sur la structure des corps et les lois fondamentales régissant les transformations chimiques doivent contribuer à une bonne assimilation du cours de chimie minérale, à l'acquisition de connaissances durables et fécondes en la matière, au développement de la « mentalité chimique ».

Il est permis d'espérer que le présent exposé sera profitable à l'étudiant quand il procèdera à l'étude de la chimie organique et analytique, puis, dans les années à venir, de la chimie physique suivie des disciplines chimiques et technologiques spéciales.

L'auteur croit que cet ouvrage sera aussi profitable aux étudiants des établissements de l'enseignement supérieur où l'on n'enseigne que la chimie générale. Une initiation physico-chimique au cours de chimie générale aura pour effet non seulement d'améliorer le niveau théorique de ce cours, mais elle resserrera aussi les liens qui l'unissent aux disciplines connexes.

Bien que la *Partie V* soit directement liée à la *Partie II*, nous n'avons pas cru utile de les réunir, car la *Partie V* peut être omise au cours de l'étude de la chimie générale et utilisée lors de l'étude de la chimie des éléments. Les enseignants pourront aisément en ajouter d'autres exemples aux exemples envisagés dans cette partie en recourant à l'*Appendice I*.

Le présent manuel s'inspire d'une expérience pédagogique de plusieurs années dans l'enseignement de la chimie générale et minérale acquise à l'Institut de génie chimique Mendéléev de Moscou. La tendance des éléments de thermodynamique à s'imposer de plus en plus dans cette branche de la chimie s'y reflète. Nous nous félicitons du soutien apporté à l'idée d'une « thermodynamisation » du cours de chimie tant dans la pratique de l'enseignement que dans un certain nombre d'ouvrages parus ces dernières années.

Le *Chapitre V* de la *Partie IV* est l'œuvre du professeur S. Drakine; le paragraphe 5 et, en partie, les paragraphes 3 et 4 du *Chapitre V* sont écrits par V. Drozdov, docteur ès sciences chimiques.

L'auteur remercie le professeur S. Aria, le professeur N. Pavlov, le professeur G. Novikov, G. Chélinski, docteur ès sciences pédagogiques, le professeur P. Zagoretz de leurs remarques critiques, et M. Karapétiantz, candidat ès sciences techniques, de son concours.

Toutes remarques et suggestions des lecteurs seront agréées avec reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE

PHENOMÈNES ÉNERGÉTIQUES INTERVENANT DANS LES PROCESSUS CHIMIQUES

INTRODUCTION

Tout processus obéit au *principe de conservation de l'énergie*, qui se traduit par l'égalité

$$Q = \Delta U + A, \qquad (I.1)$$

d'où il ressort que si un système constitué d'un ou plusieurs corps absorbe une *chaleur* Q, elle sera dépensée, en cas général, pour la *variation de l'énergie interne* ΔU dudit système et pour fournir un *travail* A. Par *énergie interne* U d'un système on entend les réserves totales de celle-ci, y compris l'énergie de translation et de rotation des molécules, l'énergie des oscillations intramoléculaires d'atomes et de groupes d'atomes, l'énergie de gravitation des électrons dans les atomes, l'énergie intranucléaire, etc., bref, toutes les formes d'énergie, hormis l'énergie cinétique et potentielle du système dans son ensemble. Par quantité A on entend le travail opposé à *toutes les forces* agissant sur le système (pression extérieure, champ électrique, champ magnétique, etc.).

Il y a intérêt à présenter le travail A fourni lors du passage d'un système de l'état *1* à l'état *2*, sous la forme d'une somme

$$A = A' + \int_1^2 P\,dV, \qquad (I.2)$$

dont le premier terme A' est égal au travail opposé à toutes les forces sollicitant le système, à part la *pression extérieure* P. Si le système considéré n'est exposé qu'à l'action de cette dernière, l'égalité (I.2) s'écrira

$$A = \int_1^2 P\,dV. \qquad (I.3)$$

En particulier, pour un processus isobare (P = const)

$$A = P\,(V_2 - V_1) = P\Delta V, \qquad (I.4)$$

où ΔV est la variation du volume au cours du processus. Pour une réaction chimique la valeur de ΔV sera égale à la somme des volumes qu'occupent les produits de la réaction, en y soustrayant la somme

des volumes des corps initiaux. C'est ainsi que pour la réaction

$$aA + bB + \ldots = dD + eE + \ldots \quad \text{(I)}$$

$$\Delta V = \Sigma V_{fin} - \Sigma V_{in} = (dV_D + eV_E + \ldots) - (aV_A + bV_B + \ldots),$$

où V_A, V_B, . . ., V_D, V_E, . . . sont les volumes molaires des corps A, B, . . ., D, E, . . .

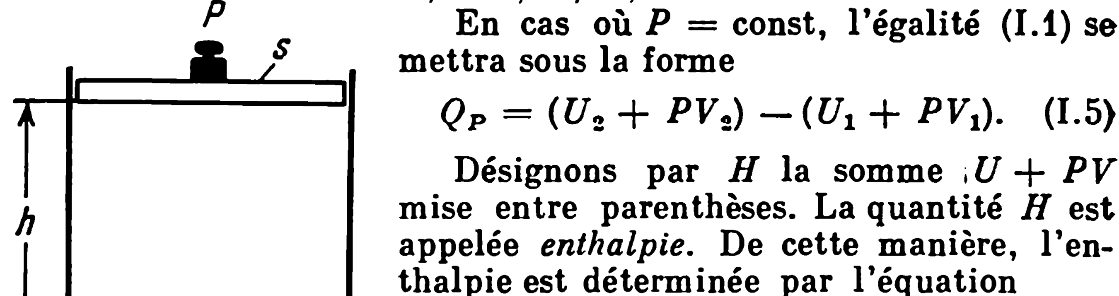


Fig. 1. Illustration du sens physique de l'enthalpie

$(H = U + PV)$

En cas où P = const, l'égalité (I.1) se mettra sous la forme

$$Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1). \quad \text{(I.5)}$$

Désignons par H la somme $U + PV$ mise entre parenthèses. La quantité H est appelée *enthalpie*. De cette manière, l'enthalpie est déterminée par l'équation

$$H \equiv U + PV. \quad \text{(I.6)}$$

Tout comme le volume, la pression, la température et l'énergie interne, l'enthalpie est une caractéristique du corps. Une illustration peut rendre plus explicite le sens de cette caractéristique. Si un cylindre renferme du gaz qui y est « verrouillé » par un piston impondérable (fig. 1), l'énergie du gaz et du piston portant un poids sera égale à $U + Psh$ où s est la section du piston, et Psh, l'énergie potentielle du piston portant le poids. Mais $Psh = PV$, ce qui donne lieu de considérer l'enthalpie comme l'énergie du système dilaté.

Compte tenu de (I.6), on a pour un processus isobare

$$Q_P = \Delta H = \Sigma H_{fin} - \Sigma H_{in}. \quad \text{(I.7)}$$

S'il s'agit d'un processus isochore, (I.1) se transformera en

$$Q_V = \Delta U = \Sigma U_{fin} - \Sigma U_{in}. \quad \text{(I.8)}$$

CHAPITRE PREMIER

EFFETS ÉNERGÉTIQUES

Les réactions chimiques s'effectuent soit avec dégagement, soit avec absorption de chaleur : les premières s'appellent *exothermiques*, les secondes, *endothermiques*. C'est ainsi que la réaction

$$\text{H—H} + \text{Cl—Cl} = \text{H—Cl} + \text{H—Cl} \quad \text{(II)}$$

est un phénomène exothermique : le gain d'énergie dû à la formation de deux liaisons H—Cl (103,3 kcal/mole) dépasse la consommation

d'énergie requise pour la rupture des liaisons H—H (104,2 kcal/mole) et Cl—Cl (58,0 kcal/mole).

En effet, $2 \cdot 103{,}3 > (104{,}2 + 58{,}0)$.

La quantité de la chaleur dégagée (ou absorbée) est appelée *effet thermique de la réaction* *. Afin de donner à cette grandeur une définition nette et tranchée, il faut lui choisir ses signes conventionnels, adopter ses unités de mesure, établir la quantité de matière à laquelle elle sera rapportée et admettre un régime conventionnel de déroulement du processus. Les questions du choix des signes et des unités de mesure n'offrent aucune difficulté, bien que la solution de la première comporte deux variantes et celle de la seconde puisse en avoir un très grand nombre. Comptons positivement l'effet thermique des

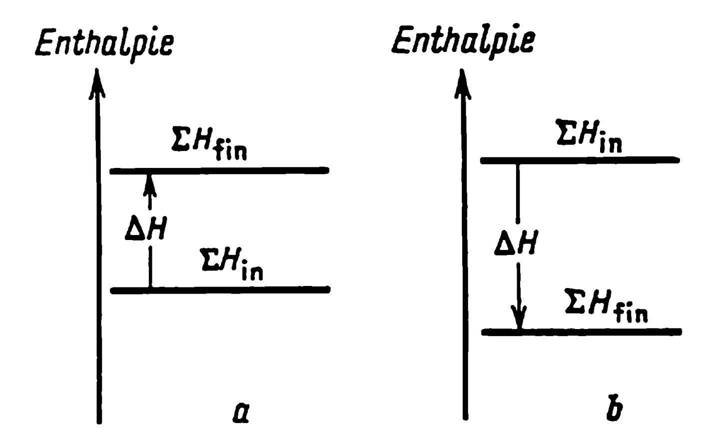


Fig. 2. Diagramme enthalpique (schéma):
a — processus endothermique ($\Delta H > 0$);
b — processus exothermique ($\Delta H < 0$)

réactions endothermiques; admettons que l'effet thermique sera rapporté à 1 mole de substance (généralement le produit de la réaction) et qu'il sera exprimé en kilocalories (kcal).

La quasi-totalité des réactions s'effectuent soit à constance de volume, c.-à-d. dans un vase clos (notamment un autoclave), soit sous une pression constante, c.-à-d. dans un vase ouvert (notamment un flacon), la grande majorité en étant opérée sous $P =$ const. Le régime isobare (en règle générale, $P = 1$ atm) est un régime type pour la réalisation des réactions de toutes sortes tant au laboratoire qu'à l'échelle industrielle.

Quant à la température, elle est supposée être égale pour tous les réactifs; le plus souvent les réactions sont étudiées à 25 °C. Il y a donc tout lieu de porter notre choix sur l'effet thermique sous P, $T =$ = const, c.-à-d. sur la différence des enthalpies ΔH caractérisant « le contenu de la chaleur » du système (fig. 2). C'est pourquoi il est

* Pour des raisons de laconicité, nous emploierons dans la suite aussi bien le vocable de « chaleur » (d'une réaction) que le terme d' « effet thermique » (d'une réaction).

admis de considérer la variation de l'enthalpie lors de la réaction (ou l'enthalpie de la réaction tout court) comme un synonyme de l'effet thermique.

La représentation d'une réaction chimique, pourvue d'une indication de son effet thermique, est communément appelée *équation thermochimique.*

L'intérêt des considérations exposées justifie leur généralisation à tous les processus, pour ne pas les limiter aux réactions chimiques (voir p. 24 et suiv.). Précisons que les symboles des réactifs doivent être accompagnés d'indications de leur état.

De la sorte, la notation de la réaction signalée ci-dessus (II), mise sous la forme d'équation thermochimique

$$^1/_2H_2\ (g) + {}^1/_2Cl_2\ (g) = HCl\ (g),$$

$$\Delta H \cong -22\ \text{kcal/mole},$$

signifie que la transformation de 0,5 mole d'hydrogène gazeux et de 0,5 mole de chlore gazeux en 1 mole de chlorure d'hydrogène est accompagnée d'un dégagement de 22 kcal de chaleur. Conformément à la loi de conservation de l'énergie, l'effet thermique de cette réaction peut également être calculé de la façon suivante:

$$\Delta H = E_{\text{H}-\text{Cl}} - {}^1/_2(E_{\text{H}-\text{H}} + E_{\text{Cl}-\text{Cl}}), \qquad \text{(I.9)}$$

c.-à-d. que ΔH est égale à la somme algébrique des énergies de formation des liaisons correspondantes. En effet, en substituant dans (I.9) les valeurs des énergies des liaisons H — Cl, H_2 et Cl_2, on obtient $\Delta H \cong -22$ kcal/mole.

Il ne faut pas perdre de vue que l'on admet de désigner par le symbole ΔH non seulement les chaleurs de divers processus à la fois isobares et isothermes ($\Delta H_{\text{r.ch.}}$ pour les réactions chimiques, $\Delta H_{\text{tr.ph.}}$ pour les transitions de phase), mais aussi la variation de l'enthalpie intervenant à la suite d'un changement d'état que subit l'objet étudié et qui a pour cause une modification d'un paramètre quelconque, tel que la température, la pression, la concentration (modification résultant, par exemple, d'un réchauffement du corps). Ainsi, la figure 3 fait ressortir qu'en dehors de $\Delta H_{\text{tr.ph.}}$ pour P et T données, c.-à-d. $\Delta H_{P,T}$ (ΔH_f, ΔH_{vap}), on est tenu de faire aussi entrer en ligne de compte les grandeurs ΔH_P qui se prêtent au calcul d'après l'équation

$$H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_P\, dT, \qquad \text{(I.10)}$$

où C_P est la capacité calorifique à pression constante (chaleur isobare) *. Si, enfin, l'intervalle de température couvre aussi le processus isobare et isotherme, l'équation (I.10) se verra transformer en un polynôme dont les termes impairs correspondent à la variation de

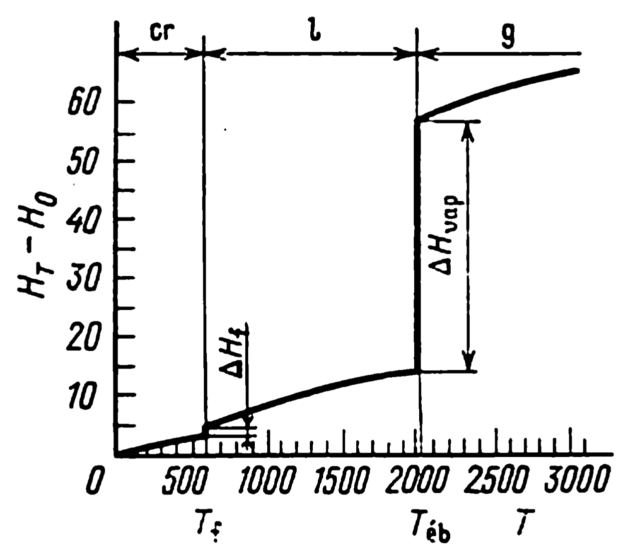


Fig. 3. Dépendance de l'enthalpie $H_T - H_0$ (kcal/at-g) du plomb envers la température T (K) à $P = 1$ atm:

ΔH_f—chaleur de fusion (1,225 kcal/at-g); ΔH_{vap}—chaleur de vaporisation (42,88 kcal/at-g); T_f — température de fusion (600,5 K); $T_{éb}$ — température d'ébullition (2024 K)

la température, et les termes pairs, au changement d'état. Pour l'exemple représenté par la figure 3 on a:

$$H_{T=2500} - H_{T=500} = \int_{500}^{600,5} (C_P)_{Pb(cr)}\, dT + (\Delta H_f)_{Pb} +$$

$$+ \int_{600,5}^{2024} (C_P)_{Pb(l)}\, dT + (\Delta H_{vap})_{Pb} + \int_{2024}^{2500} (C_P)_{Pb(g)}\, dT.$$

La branche de la chimie qui a pour objet les effets thermiques de phénomènes variés (formation de corps, leur combustion, interaction, dissolution, fusion, etc.), est appelée *thermochimie*. La mesure

* Par définition, $C_P \equiv (\partial H/\partial T)_P$. L'intégrale de (I.10) peut être trouvée graphiquement par intégration de la dépendance $C_P = f(T)$.

En ce qui concerne la grandeur portée sur l'axe des ordonnées de la figure 3 (ainsi que des figures 4, 6 à 11), le choix en est dicté par la considération que $U_{T=0\ K} \neq 0$ (il existe ce qu'on appelle énergie au point zéro); le fait de rapporter H à l'enthalpie au zéro absolu (H_0) n'a aucune répercussion sur les résultats du calcul, étant donné que dans la soustraction l'origine du comptage n'existe point:

$$(H_{T_2} - H_0) - (H_{T_1} - H_0) = H_{T_2} - H_{T_1}.$$

des effets thermiques s'effectue au *calorimètre*. Dans le cas le plus simple le calorimètre revêt l'aspect d'un vase renfermant un corps à capacité calorifique connue; le vase est entouré d'une enveloppe fabriquée avec une matière qui est une faible conductrice de chaleur. Si l'on admet que l'échange de chaleur entre le calorimètre et le milieu ambiant est nul (à cet effet, il faut réaliser le processus étudié aussi rapidement que possible), on aura

$$\Delta H = c\Delta t,$$

où c est la capacité calorifique de l'ensemble des parties constituantes du calorimètre; Δt, la variation de la température.

CHAPITRE II

LOI DE HESS

La loi fondamentale de la thermochimie fut formulée par le savant russe Germain Hess en 1840: si, à partir des corps initiaux donnés, on peut obtenir par des modes différents les produits finals prescrits, l'effet thermique résultant (global) sera le même indépendamment des voies de la réaction (les produits intermédiaires pouvant, par exemple, être quelconques); en d'autres termes, *l'effet thermique n'est fonction que de la nature et de l'état des corps initiaux et des produits finals, donc il ne dépend pas de la voie de transition.* Le sens de cette règle peut être mis en relief par un simple exemple qu'est la synthèse du dioxyde de carbone à partir du graphite:

$$\text{C (graphite)} + {}^1/_2\text{O}_2\text{ (g)} = \text{CO (g)},\ \Delta H_1$$

$$\text{CO (g)} + {}^1/_2\text{O}_2\text{ (g)} = \text{CO}_2\text{ (g)},\ \Delta H_2$$

$$\text{C (graphite)} + \text{O}_2\text{ (g)} = \text{CO}_2\text{ (g)},\ \Delta H$$

Représentons ces réactions par le schéma suivant:

$$\begin{array}{ccc} \text{C (graphite)} & \xrightarrow{\Delta H} & \text{CO}_2\text{ (g)} \\ \downarrow{\scriptstyle \Delta H_1} & & \uparrow{\scriptstyle \Delta H_2} \\ & \text{CO (g)} & \end{array}$$

De toute évidence,

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

ou

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + (-\Delta H) = 0. \qquad \text{(I.11)}$$

Il s'ensuit que si les trois réactions satisfont à l'exigence $T_{in} = T_{fin}$ et $P_{in} = P_{fin}$, l'effet thermique sera le même, et cela que la combustion du graphite fournisse d'emblée CO_2 ou d'abord CO

qui s'oxyde ultérieurement en CO_2. Il découle en particulier de (I.11) que

$$\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2.$$

Une fois ΔH et ΔH_2 mesurées, on est en mesure de calculer la valeur de ΔH_1 qui se prête difficilement à la détermination par voie expérimentale (la combustion de C fournit généralement un mélange de CO et de CO_2 et il devient ardu de savoir de quelle manière, en fait, le dégagement de chaleur observé est-il réparti entre CO et CO_2). En généralisant cet exemple, on obtient

$$\Sigma\Delta H_i = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \ldots + (-\Delta H)$$

ou

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \ldots \qquad \text{(I.12)}$$

Un autre exemple de la mise à profit de la loi de Hess est donné par l'égalité (I.9).

Le principe de Hess, qui est une conséquence de la loi de conservation de l'énergie, permet, à son tour, de tirer un certain nombre de conclusions. Deux d'entre elles sont les plus importantes: 1) *l'effet thermique d'une réaction est égal à la somme des chaleurs de formation* (ΔH_{form}) *des produits de la réaction, déduction faite de la somme des chaleurs de formation des corps initiaux*; 2) *l'effet thermique d'une réaction est égal à la somme des chaleurs de combustion* (ΔH_{comb}) *des corps initiaux, déduction faite de la somme des chaleurs de combustion pour les produits de la réaction.* En procédant à l'addition algébrique, il faut tenir compte des coefficients stœchiométriques.

Ainsi, pour la réaction (I) on a

$$\Delta H = [d\,(\Delta H_{\text{form}})_D + e\,(\Delta H_{\text{form}})_E + \ldots] - [a\,(\Delta H_{\text{form}})_A + b\,(\Delta H_{\text{form}})_B + \ldots] \qquad \text{(I.13)}$$

ou

$$\Delta H = [a\,(\Delta H_{\text{comb}})_A + b\,(\Delta H_{\text{comb}})_B + \ldots] - [d\,(\Delta H_{\text{comb}})_D + e\,(\Delta H_{\text{comb}})_E + \ldots]. \qquad \text{(I.14)}$$

La première conclusion a une importance générale, la seconde revêt de l'importance pour les composés organiques.

La loi de Hess et ses conséquences ne pourront être mises à profit que si nous adoptons la convention du sens à attribuer à la notion de chaleur de formation et à celle de chaleur de combustion d'un corps.

Par *chaleur de formation* on entend généralement l'effet thermique résultant de la formation de 1 mole du corps en question à partir de corps simples stables à 25 °C et 1 atm (tels que le graphite, le soufre rhombique, le phosphore blanc, le brome liquide, l'étain bêta, l'iode cristallin, etc.). Par *chaleur de combustion* on entend généralement l'effet thermique produit par la combustion de 1 mole du corps jusqu'en CO_2 (g) et H_2O (l); pour les autres éléments les produits de l'oxydation sont indiqués cas par cas.

De cette manière, si dans la réaction (I) interviennent des corps simples, les chaleurs de leur formation n'entreront pas dans l'équation (I.13), car elles sont nulles par définition; d'autre part, si les réactifs sont des substances incombustibles, leurs chaleurs de combustion, qui sont nulles par définition, ne figureront pas dans l'équation (I.14). C'est ainsi que pour la réaction

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O \qquad \text{(III)}$$

on a, conformément à (I.13) et (I.14)

$$\Delta H = [(\Delta H_{form})_{CH_3COOC_2H_5} + (\Delta H_{form})_{H_2O}] -$$
$$- [(\Delta H_{form})_{CH_3COOH} + (\Delta H_{form})_{C_2H_5OH}]$$

ou

$$\Delta H = (\Delta H_{comb})_{CH_3COOH} + (\Delta H_{comb})_{C_2H_5OH} - (\Delta H_{comb})_{CH_3COOC_2H_5},$$

étant donné que $(\Delta H_{comb})_{H_2O} = 0$.

Effets thermiques standard. Les valeurs de ΔH dépendent de la nature des corps, des conditions auxquelles ils sont exposés et du caractère du phénomène considéré. Aussi est-il admis de les unifier en les rapportant à ce qu'on appelle *état standard*. On entend par état standard, à une température donnée (la plupart du temps à 25 °C = = 298,16 K) : pour les corps cristallisés et liquides (phases condensées), leur état stable sous $P = 1$ atm, et pour les gaz, leur état sous pression atmosphérique et à condition qu'ils jouissent des propriétés qui leur sont propres sous des pressions très basses, c.-à-d. qu'ils soient des gaz parfaits. Cette dernière mise au point est indispensable, car sous $P = 1$ atm chaque gaz s'écarte dans une certaine mesure (qui varie selon le cas!) à l'équation de Clapeyron-Mendéléev, cet écart risquant de se révéler peu négligeable (surtout s'il s'agit des corps dont l'état, à une température donnée et sous pression atmosphérique, est voisin de la condensation). Pour les solutés on admet $c_i =$ $= 1$ mole (1 ion-g) par litre, tout en supposant que la solution jouit des propriétés qui lui sont propres en cas de concentrations très peu élevées (plus précisément, infinitésimales). En rapportant ΔH pour $P = 1$ ($c_i = 1$) à l'état caractéristique des gaz parfaits (dilution infinie), on parvient à créer un système unifié de valeurs et on fait par là apparaître la possibilité de leur combinaison. Les valeurs de ΔH correspondant aux conditions indiquées ont reçu le nom d'*effets thermiques standard*. Il est admis de les désigner par ΔH_T°. La caractéristique la plus utilisée est celle qui correspond à la température de chambre, c.-à-d. ΔH_{298}° (l'indice inférieur n'est autre que la valeur arrondie de $T = 298{,}16$ K). L'unification s'impose également du fait que la différence entre les valeurs de ΔH_T° (ΔH_{298}°) correspondant à la formation de deux corps ne traduit que les différences de leurs natures.

Les valeurs des effets thermiques standard sont présentées aux tables. Divers ouvrages de référence possèdent de vastes tables où ces valeurs sont groupées d'après la nature du corps et les caractéristiques des processus. Le recours à ces tables simplifie les calculs, car en combinant plusieurs centaines de grandeurs connues on peut obtenir les valeurs de ΔH° pour des dizaines de milliers de réactions. Malheureusement, ces données sont peu nombreuses et leurs chiffres soulèvent parfois des doutes. Si, par exemple, pour quelques corps (dont H_2O et CO_2) la précision des valeurs de ΔH°_{298} se traduit par une erreur de l'ordre de $\pm 0,01$ au plus, pour la plupart des corps étudiés elle s'élève à ± 1 et atteint dans bien des cas ± 10 kcal/mole et davantage. Les données relatives aux systèmes standard existant aux températures élevées sont encore moins nombreuses et moins fiables.

Les valeurs de ΔH°_{298} (ΔH°_{T}) forment un système de grandeurs qui sont en corrélation entre elles. Aussi le remplacement, dans les tables de référence, des valeurs déjà connues par des valeurs nouvellement trouvées pour certains corps sera-t-il une erreur capitale, même si ces dernières sont de beaucoup plus précises que les premières. Une telle substitution n'est admissible qu'à condition de reconsidérer en même temps les valeurs de ΔH°_{298} (ΔH°_{T}) de tous les corps qui sont en rapport avec celui pour lequel cette substitution est effectuée. Ainsi, une précision apportée à l'enthalpie standard de la formation du quartz α a exigé un calcul nouveau de ΔH°_{298} pour la formation de tous les silicates, siliciures, composés organosiliciques et autres corps contenant le silicium. On comprend aisément qu'une divergence de 10 kcal/mole, par exemple, entre deux valeurs de $(\Delta H^{\circ}_{298})_{SiO_2}$ risque d'aboutir à des erreurs de l'ordre de 100 kcal/mole et davantage pour des silicates complexes.

Influence de la température et de la pression sur l'effet thermique. Comment doit-on procéder dans les cas où il s'agit de déterminer l'effet thermique d'une réaction opérée à des températures et pressions autres que celles indiquées ci-dessus? On peut admettre en première approximation que les variations de la température et de la pression aient peu de retentissements sur la valeur de ΔH. La faible sensibilité de ΔH à la variation de t (due à l'accroissement des enthalpies de tous les réactifs avec l'élévation de température) peut être démontrée en citant à titre d'exemple la réaction

$$C\ (\text{graphite}) + CO_2\ (g) = 2CO\ (g) \qquad \text{(IV)}$$

pour laquelle $\Delta H^{\circ}_{500} = 41,5$ et $\Delta H^{\circ}_{1500} = 39,5$ kcal, c.-à-d. que la variation de la température de 1000 °C ne modifie l'effet thermique que de 2 kcal. Dans la figure 4 on trouve un autre exemple. La différence des enthalpies des corps de départ à 298 et 4000 K (1,6 kcal) ne diffère presque pas de cette valeur pour les produits de la réaction (1,1 kcal).

Il ne faut pas cependant perdre de vue qu'en cas général, face à une forte différence de températures, on ne saurait adopter que $\Delta H \cong$ const ; pour un certain nombre de processus (notamment pour les réactions en solution) la variation de ΔH avec la température risque d'être considérable même dans un intervalle de température peu étendu. La plupart du temps, plus grande est la différence entre la somme des capacités calorifiques des produits de la réaction et celle des capacités calorifiques des corps initiaux, plus élevée sera la variation de ΔH (voir aussi p. 24).

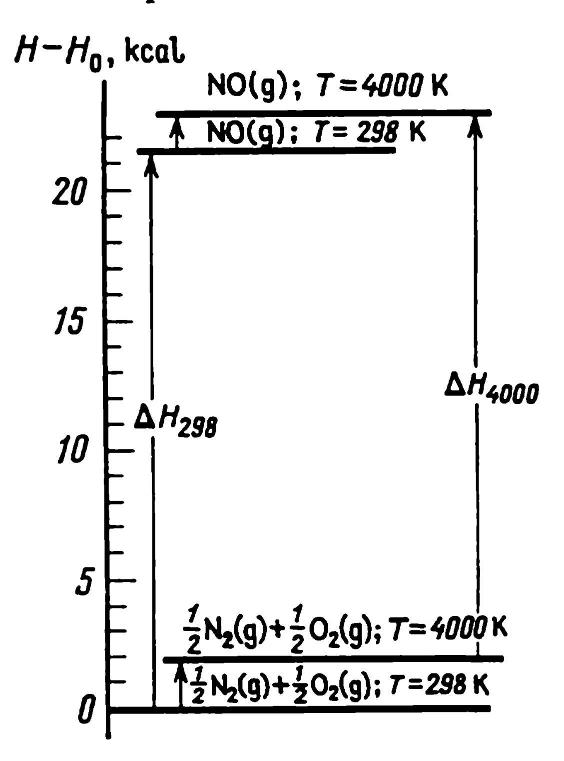


Fig. 4. Diagramme enthalpique pour le calcul de l'influence qu'exerce la température sur l'effet thermique de la réaction
$^1/_2N_2$ (g) + $^1/_2O_2$ (g) = NO (g)

En effet, strictement parlant, $\Delta H_{T_2} \neq H_{T_1}$, car, en conformité de (I.10),

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Sigma (C_P)_{fin}\, dT - \int_{T_1}^{T_2} \Sigma (C_P)_{in}\, dT = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P\, dT$$

ou, en particulier,

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{T} \Delta C_P^\circ\, dT,$$

où ΔC_P (ΔC_P°) est la somme algébrique des capacités calorifiques (capacités calorifiques standard) des réactifs (considérée compte tenu des coefficients stœchiométriques). Ainsi, pour la réaction (I)

$$\Delta C_P = [d\,(C_P)_D + e\,(C_P)_E + \ldots] - [a\,(C_P)_A + b\,(C_P)_B + \ldots].$$

Toutefois, dans cette dernière égalité le plus grand nombre et le nombre à soustraire diffèrent fréquemment peu l'un de l'autre, si bien que

$$\Delta C_P \cong 0 \text{ et } \Delta H_{T_2}^\circ \cong \Delta H_{T_1}^\circ\ (\Delta H_T^\circ \cong \Delta H_{298}^\circ)\ *.$$

* L'admission que $\Delta H^\circ \simeq$ const ($\Delta C_P^\circ = 0$) est d'autant plus justifiée que la variation du nombre de moles des réactifs gazeux (Δn^g) est plus proche de zéro. Ainsi, pour 14 différents corps di, tri et tétraatomiques choisis au hasard la variation de leurs chaleurs de formation standard dans les limites de 298 à 1000 K se chiffre en moyenne par 0,35 kcal/mole [$\Delta\ (\Delta H^\circ)_{max}$ = 0,77 kcal/mole].

L'influence de la pression est encore plus faible; d'ailleurs, les intervalles de pressions qui se présentent d'ordinaire en pratique sont relativement peu étendus. C'est ainsi que pour la réaction

$$^1/_2N_2\ (g) + ^3/_2H_2\ (g) = NH_3\ (g) \qquad (V)$$

la différence entre $\Delta H_{P=1\ \text{atm}}$ et $\Delta H_{P=500\ \text{atm}}$ ne s'élève qu'à 5 % environ.

CHAPITRE III

EFFETS THERMIQUES DE DIVERS PROCESSUS

1. Réactions chimiques

Les effets thermiques sont, en règle générale, élevés et varient dans de larges limites. Les chaleurs de formation de corps sont normalement de l'ordre de 10 à 100 kcal/mole, s'abaissant assez rarement jusqu'à 1 et atteignant parfois 1000 kilocalories et davantage. Les chaleurs de combustion sont généralement supérieures à celles de formation et le plus souvent dépassent 100 kcal. Si les chaleurs de combustion de tous les corps sont négatives, celles de formation ne le sont que pour la plupart des composés. On connaît des corps dont la formation est accompagnée d'une absorption de chaleur. Parmi les composés minéraux, les corps endothermiques sont représentés par des hydrures de métalloïdes (silanes, boranes, etc.), les oxydes d'azote et de chlore, des nitrures, des carbures, des cyanures, des composés de l'or et certains autres corps; parmi les composés organiques, ce sont de nombreux hydrocarbures. Les chaleurs des réactions sont commensurables avec celles de formation *. Les équations thermochimiques

$$As\ (cr) + ^3/_2Cl_2\ (g) = AsCl_3\ (l),\ \Delta H^\circ_{298} = -75,4\ \text{kcal};$$

$$C_2H_6\ (g) + 3^1/_2O_2\ (g) = 2CO_2\ (g) + 3H_2O\ (l),\ \Delta H^\circ_{298} = -372,80\ \text{kcal};$$

$$^1/_2N_2\ (g) + ^1/_2O_2\ (g) = NO\ (g),\ \Delta H^\circ_{298} = 21,57\ \text{kcal}$$

et

$$SO_2(g) + 2H_2S(g) = 3S\ (\text{rhomb}) + 2H_2O(l),\ \Delta H^\circ_{298} = -55,67\ \text{kcal}$$

viennent confirmer ce qui précède.

Le *Tableau 1* présente les valeurs des chaleurs de formation standard et le *Tableau 2*, celles des chaleurs de combustion standard de certains corps.

---

* Pour cette raison, dans les cas où l'on peut, en vue de calculer un effet thermique recherché, mettre à profit les deux conséquences découlant de la loi de Hess, il est préférable de recourir à la première d'entre elles, ce qui entraîne une moindre erreur de calcul.

Tableau 1

Chaleurs de formation standard ΔH°_{298} (kcal/mole) de certains corps et ions

Corps	ΔH°_{298}	Corps	ΔH°_{298}
AgBr (cr)	—24,06	H_2O (g)	—57,796
Ag_2CO_3 (cr)	—120,96	H_2O (l)	—68,315
Al_2O_3 (cr, α)	—400,5	H_2S (g)	—5,0
$AsCl_3$ (l)	—75,4	HgO (cr, rouge)	—21,72
$BaSO_4$ (cr)	—350,2	Li^+ (g)	163,0
C (diamant)	0,437	LiCl (cr)	—97,58
C (graphite)	0	N (g)	112,384
CH_4 (g)	—17,88	NO (g)	21,57
CO (g)	—26,416	Na (g)	25,74
CO_2 (g)	—94,052	Na^+ (g)	144,45
C_2H_2 (g)	54,02	NaBr (cr)	—86,38
$CaSO_4$ (cr)	—342,42	NaCl (cr)	—98,26
CdO (cr)	—61,9	NaF (cr)	—137,1
Cl (g)	28,993	NaI (cr)	—69,46
Cl^- (g)	—54,837	O (g)	59,556
Cs^+ (g)	109,951	O_3 (g)	34,0
CsF (cr)	—132,7	OH^- (g)	—32,154
$CuSO_4$ (s)	—201,73	SO_2 (g)	—70,96
F (g)	19,003	$SrSO_4$ (cr)	—350,82
F^- (g)	—62,066	TiN (cr)	—81,1
Fe_2O_3 (cr)	—196,5	XeF_4 (cr)	—60
H (g)	52,098	ZnO (cr)	—83,80
H^+ (g)	367,163	$ZnSO_4$ (s)	—254,45
HCl (g)	—22,06		

Les tableaux de ce genre permettent d'effectuer des calculs de toutes sortes. Ainsi, en partant du *Tableau 1* on trouve la différence des chaleurs de formation de H_2O (g) et H_2O (l) ; elle correspond à la chaleur de vaporisation de l'eau $\Delta H^\circ_{298} = 10{,}519$ kcal/mole.

Tableau 2

Chaleurs de combustion standard ΔH°_{298} (kcal/mole) de certains corps

Corps	ΔH°_{298}	Corps	ΔH°_{298}
CH_4 (g)	—212,80	$CHCl_3$ (l)	—102,31
C_2H_6 (g)	—372,80	CH_3OH (l)	—173,45
C_3H_8 (g)	—530,60	HCOOH (l)	—60,67
n-C_4H_{10} (g)	—687,55	CH_3COCH_3 (l)	—427,8
iso-C_4H_{10} (g)	—685,63	C_2H_5COOH (cr)	—772,2
C_2H_2 (g)	—310,44	$C_{10}H_8$ (cr)	—1231,8
C_2H_4 (g)	—337,27	$C_{12}H_{22}O_{11}$ (cr)	—1348,99
C_6H_6 (l)	—780,98	COS (g)	—154,76

Parmi les réactions purement chimiques on peut également classer le phénomène de décomposition de cristaux ioniques en ions gazeux, tel que

$$CsF\ (cr) = Cs^+\ (g) + F^-\ (g),\quad \Delta H = 180{,}6\ \text{kcal/mole}.$$

Autant que l'on sache, l'effet thermique des processus de ce genre est appelé *énergie du réseau cristallin.* On est aussi amené à étudier les phénomènes inverses, ainsi que les réactions de dissociation des molécules (radicaux) en atomes ou ions. Dans cette catégorie rentrent les processus du type

$$N_2\ (g) = 2N\ (g),\quad \Delta H = -\ 224{,}8\ \text{kcal/mole}.$$

Parmi les processus chimiques les plus simples on peut également citer le détachement d'un électron à partir de l'atome, notamment

$$Na\ (g) = Na^+\ (g) + e^-,\quad \Delta H \cong 118{,}7\ \text{kcal/atome-g}$$

et le captage d'un électron par l'atome, en particulier

$$F\ (g) + e^- = F^-\ (g),\quad \Delta H \cong -81{,}1\ \text{kcal/atome-g}.$$

Ces phénomènes mettent en jeu, respectivement, l'*énergie d'ionisation* (le *premier potentiel d'ionisation* du sodium : I_{Na}) et l'*énergie d'affinité électronique* (à savoir du fluor : E_F).

2. Transitions de phase

Les effets thermiques résultant du passage d'un état d'agrégation à un autre — $\Delta H_{tr.\,ph.}$ — sont d'habitude nettement inférieurs à ceux qui accompagnent les réactions chimiques. C'est ainsi que les chaleurs de vaporisation ΔH_{vap} (à 1 atm) sont de l'ordre de 10 (plus rarement plusieurs dizaines de) kcal/mole ; les chaleurs de fusion ΔH_f, de transition de l'état amorphe à l'état cristallin et de conversion d'une variété (par exemple d'une variété allotropique) en une autre sont comprises entre 1 et 5 kcal/mole (voir fig. 3). Les valeurs caractéristiques d'un certain nombre de corps sont présentées au *Tableau 3*. Il en ressort que l'on ne saurait négliger la différence des chaleurs de vaporisation, ni de sublimation non plus, c.-à-d. de passage direct de l'état cristallin à l'état gazeux, sans entremise de la phase liquide, que si la température de la transition de phase sous pression atmosphérique est fortement différente de la température de chambre (comme c'est le cas de Ag). Elles sont également importantes pour les corps réfractaires (ou à point d'ébullition élevé). Ainsi, pour W ($P = 1$ atm), $\Delta H_{vap} \cong 184$ kcal/at-g.

3. Phénomènes intervenant en solution

Examinons l'interaction des solutions aqueuses de KBr et $AgNO_3$. Elle peut être ramenée à la réaction

$$Ag^+ (s) + Br^- (s) = AgBr (cr), \ \Delta H = -20{,}27 \ kcal/mole$$

ce qui autorise de considérer que l'effet thermique de la réaction en question ne dépend pas de la nature de l'anion ni de celle du cation du bromure. Cette admission ne se justifie qu'à condition que les deux réactifs soient entièrement dissociés; ce dernier facteur est assuré par une dilution suffisante des solutions (le symbole « s » signifie précisément une dilution très forte *). Il en est de même pour la chaleur de neutralisation d'un acide fort par une base forte, qui ne dépend pas de leur nature : l'interaction se ramène de toute façon à la réaction

$$H^+ (s) + OH^- (s) = H_2O (l), \ \Delta H^\circ_{298} = -13{,}335 \ kcal/mole \quad (VI)$$

Il en va tout autrement lorsqu'il s'agit d'un acide faible ou (et) d'une base faible. En ce cas la chaleur de neutralisation est moins importante, car l'ionisation de l'acide (de la base) nécessite une absorption d'énergie **.

Tableau 3

Chaleurs standard des transitions de phase $(\Delta H^\circ_{298})_{tr.ph.}$ (kcal/mole) pour certains corps *

Corps	(ΔH°_{298}) tr.ph.	Corps	(ΔH°_{298}) tr.ph.
Vaporisation (ΔH_{vap})		Sublimation (ΔH_{subl})	
Ag	60,1 (2440 K)	$BiCl_3$	27,68
AsF_3	8,48	I_2	14,92
Br_2	7,70 7,42 (331 K)	Tl	43,34
H_2O	10,52 9,77 (373 K)	Passage de l'état amorphe à l'état cristallin (ΔH_{cr})	
Fusion (ΔH_f)		B_2O_3	—6,0
$AlBr_3$	2,71 (370,6 K)	$H_2SeO_4 \cdot H_2O$	—4,8
BF_3	0,48 (145 K)	Sb	—2,54
SO_3	5,59	Te	—2,7
		Transformation polymorphe (ΔH_{pol})	
		As_2O_4 (octaédr. → → monocl.)	1,4
		C (graphite → diamant)	0,437
		Sn (gris → blanc)	0,50

* La température est mise entre parenthèses dans les cas où elle est autre que 25 °C.

* On fait souvent usage du symbole « aq ».
** La notation H^+ (s) est conventionnelle; voir p. 182.

Ces exemples mettent en évidence que l'on a intérêt à effectuer les calculs thermochimiques pour les réactions en solution en se basant non pas sur les chaleurs de formation de molécules neutres, mais sur les chaleurs de formation d'ions. Il s'avère impossible de les mesurer, étant donné que les ions des deux signes sont toujours présents concomitamment. Pourtant, si l'on prend en considération que pour tous les corps élémentaires la valeur de la chaleur de formation ΔH_{form} est conventionnellement considérée égale à zéro (p. 17), pour les ions eux aussi on pourra adopter une origine du comptage en posant ΔH_{form} de l'un d'eux égale à zéro. On a adopté la convention de considérer comme étant nulle la chaleur standard de formation de l'ion H^+ (s). Cette admission, sans avoir aucune répercussion sur la justesse des résultats du calcul (du fait que dans tous les calculs figurent les *différences* de valeurs), permet en même temps de créer un système de valeurs de ΔH_{form} des ions. Ainsi, en combinant les équations (VI) et

$$H_2\ (g) + {}^1/{}_2O_2\ (g) = H_2O\ (l),\ \Delta H^\circ_{298} = -68{,}32\ \text{kcal/mole},$$

on trouve

$$H_2\ (g) + {}^1/{}_2O_2\ (g) = H^+\ (s) + OH^-\ (s),\ \Delta H^\circ_{298} = -54{,}98\ \text{kcal/mole}.$$

Or, selon la convention,

$$^1/{}_2H_2\ (g) + \infty H_2O = H^+\ (s) + e^-,\ \Delta H^\circ_{298} = 0,$$

aussi peut-on écrire

$$^1/{}_2H_2\ (g) + {}^1/{}_2O_2\ (g) + \infty H_2O\ (l) + e^- = OH^-\ (s),$$
$$\Delta H^\circ_{298} = -\ 54{,}98\ \text{kcal/ion-g}.$$

Cette grandeur n'est autre que ΔH_{form} de l'ion OH^- (s). En procédant de la sorte, on peut trouver ΔH_{form} d'autres ions. Le *Tableau 4* présente les valeurs caractéristiques de certains ions aqueux.

Tableau 4

Chaleurs de formation standard ΔH°_{298} (kcal/ion-g) de certains ions aqueux

Ion	ΔH°_{298}	Ion	ΔH°_{298}
Ag^+	25,23	Li^+	—66,55
Br^-	29,02	Mg^{2+}	—110,36
CO_3^{2-}	—161,84	Na^+	—57,46
Cl^-	—39,94	NO_3^-	—49,57
Cu^{2+}	16,00	OH^-	—54,98
F^-	—79,79	SO_4^{2-}	—217,73
H^+	0,00	Zn^{2+}	—36,72
K^+	—60,29		

Les chaleurs de dissolution ΔH°_{298}, relativement peu élevées, sont normalement de l'ordre de 10 kcal. Elles sont moins tributaires de la nature des corps que les chaleurs des réactions chimiques. Le

Tableau 5

Chaleurs de dissolution ΔH_{dissol} (kcal/mole) de certains corps dans l'eau à 25 °C

$A + nH_2O\ (l) = A$ dans $nH_2O\ (l)$

Corps	n	ΔH_{dissol}	Corps	n	ΔH_{dissol}
CH_3OH (l)	∞	—0,37	HF (g)	∞	—14,5
CO_2 (g)	1600	—4,72	H_3BO_3 (cr)	∞	5,21
$CaCl_2$ (cr)	100	—17,90	NH_3 (g)	100	—8,15
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (cr)	400	4,56	NH_4Cl (cr)	∞	3,53
$FeCl_3$ (g)	1000	—31,64	NaCl (cr)	200	1,21
HBr (g)	∞	—20,35	NaOH (cr)	200	—10,10
HCl (g)	∞	—17,88	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (cr)	400	18,76

Tableau 5 donne les valeurs de ΔH_{dissol} de certains corps. Elles traduisent l'effet produit par la dissolution de 1 mole du corps

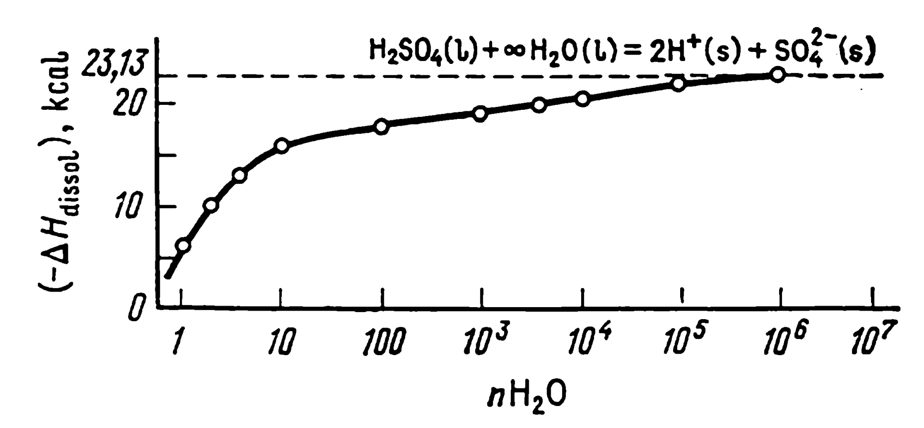


Fig. 5. Relation entre la chaleur de dissolution de H_2SO_4 (l) dans H_2O (l), à 25 °C, et le nombre de moles d'eau nH_2O

considéré dans une quantité déterminée de solvant (n moles), indiquée au *Tableau 5*.

Il faut signaler à ce sujet la dépendance de ΔH_{dissol} vis-à-vis de la concentration de la solution. Si, par exemple

$$H_2SO_4\ (l) + 6H_2O\ (l) = H_2SO_4 \cdot 6H_2O, \qquad \Delta H^\circ_{298} = -14,51 \text{ kcal/mole},$$

on aura

$$H_2SO_4\ (l) + \infty H_2O\ (l) = H_2SO_4\ (s), \qquad \Delta H^\circ_{298} = -23,13 \text{ kcal/mole}.$$

L'influence exercée par la concentration sur la chaleur de dissolution de l'acide sulfurique est illustrée par la figure 5. Au sujet des effets énergétiques intervenant en solution consulter également p.p. 151 et suiv., 156 et suiv., 162 et suiv., 186 et suiv.

CHAPITRE IV

EXEMPLES D'APPLICATION DE LA LOI DE HESS

Disposant des valeurs des effets thermiques de formation, de combustion, de dissolution, de vaporisation, etc., on est en mesure de calculer, grâce à la loi de Hess, les chaleurs des processus les plus variés, notamment de ceux dont l'étude expérimentale se heurte à des difficultés ou s'avère tout à fait impossible. Quelques illustrations en sont données plus haut. On va envisager ci-après plusieurs exemples de plus. Pour des raisons d'unification et de clarté, ils sont tous présentés sous la forme de *diagrammes enthalpiques* ou « escaliers énergétiques » (voir fig. 2), l'échelle étant partout respectée (voir fig. 4). Avant de nous adresser à ces diagrammes, donnons sous la forme schématique celui des niveaux d'enthalpie dans certains des états considérés (fig. 6; cette figure représente l'exothermicité aussi bien du processus de formation d'un composé à partir de corps simples que du phénomène de dissolution de celui-ci).

Energie de liaison. Afin de pouvoir calculer l'énergie de liaison E, il faut savoir la chaleur de formation du composé gazeux à partir des atomes gazeux. Cette grandeur est appelée *chaleur de formation atomique* (ΔH_{at}). Afin de pouvoir déterminer celle-ci, il faut savoir la chaleur de dissociation des corps simples et la chaleur de formation du composé. Dans le cas envisagé (fig. 7), on obtient, conformément à l'équation (I.12),

$$-(\Delta H_{at})_{H_2O} = (\Delta H_{diss})_{H_2} + {}^1/_2\,(\Delta H_{diss})_{O_2} - (\Delta H_{form})_{H_2O(g)} =$$
$$= (104{,}196 + 0{,}5 \cdot 119{,}112) - (-57{,}796) = 221{,}548 \text{ kcal/mole},$$

d'où

$$E_{O-H} = 0{,}5\,(\Delta H_{at})_{H_2O} \cong 110{,}8 \text{ kcal}.$$

Chaleur d'hydratation. Le calcul de la chaleur d'hydratation peut être fait en partant des cycles thermochimiques représentés par les figures 8 et 9; s'il s'agit de métaux (fig. 8), il faut savoir les chaleurs de sublimation ΔH_{subl}, d'ionisation $I = \Delta H_{ionis}$ et d'hydratation ΔH_{hydr} des cations gazeux; en cas de métalloïdes (fig. 9), la chaleur

de dissociation ΔH_{diss}, l'affinité électronique $E = \Delta H_{él}$ et la chaleur d'hydratation ΔH_{hydr} des anions gazeux.

La différence entre les résultats du calcul des chaleurs d'hydratation pour Zn et Cu (fig. 8) s'explique par ce qui suit. Quoique les potentiels d'ionisation et les énergies d'hydratation des cations

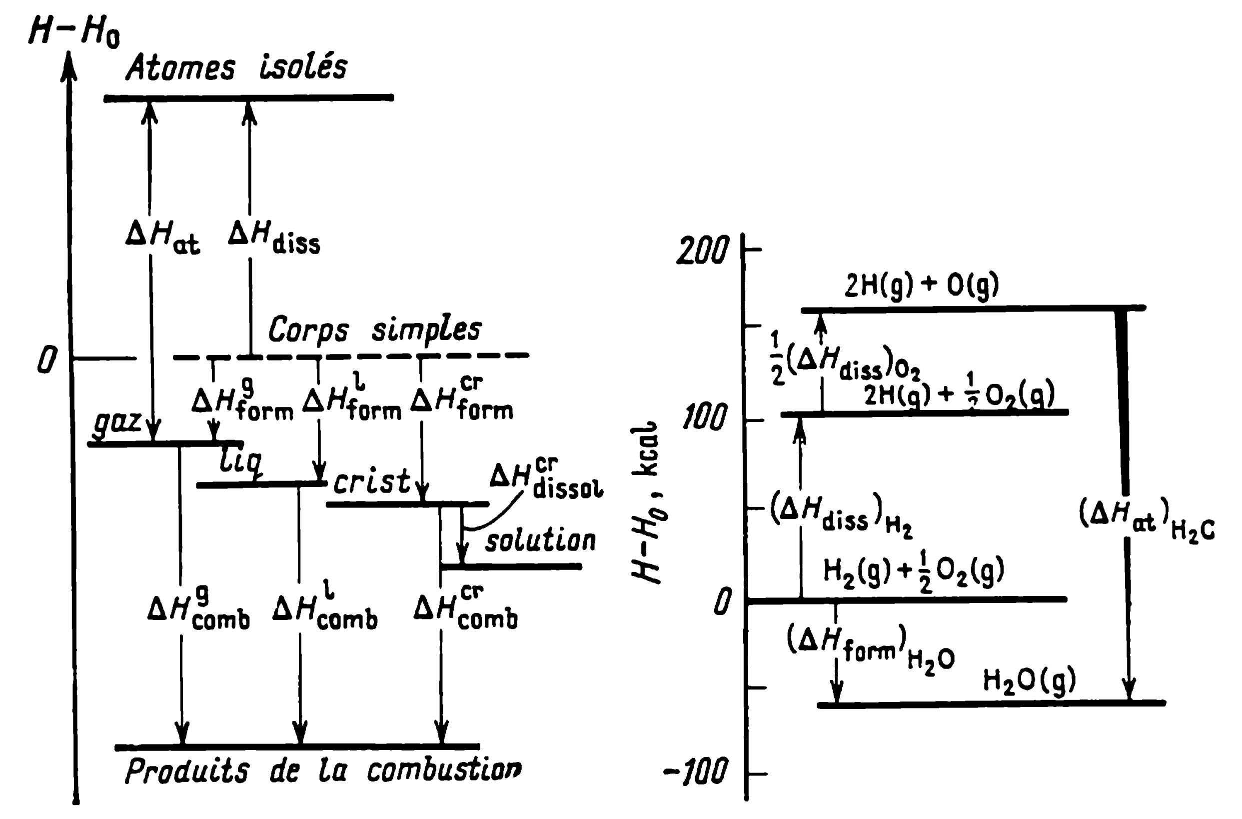


Fig. 6. Diagramme enthalpique pour divers états (schéma)

Fig. 7. Diagramme enthalpique pour le calcul de la chaleur atomique de formation de H_2O

soient à peu près égaux (ce qui est dû aux valeurs serrées de leurs rayons), le cuivre possède un point de fusion plus élevé que le zinc, aussi a-t-on

$$(\Delta H_{subl})_{Cu} > (\Delta H_{subl})_{Zn}.$$

En conséquence, si le processus de passage du zinc cristallin à l'état d'ion en solution aqueuse est exothermique ($\Delta H^\circ_{298} = -36,72$ kcal), le processus analogue pour le cuivre sera endothermique ($\Delta H^\circ_{298} =$ $= 16,00$ kcal).

Les chaleurs d'hydratation de F_2 et de Cl_2 ont le même signe, mais la première est supérieure à la seconde en valeur absolue (fig. 9), car, bien que les valeurs des affinités électroniques soient voisines, la chaleur d'hydratation de l'ion F^- est nettement supérieure à celle de l'ion Cl^- (c'est la différence de leurs rayons qui se fait sentir). L'écart serait moins grand si le passage du chlore au fluor était accom-

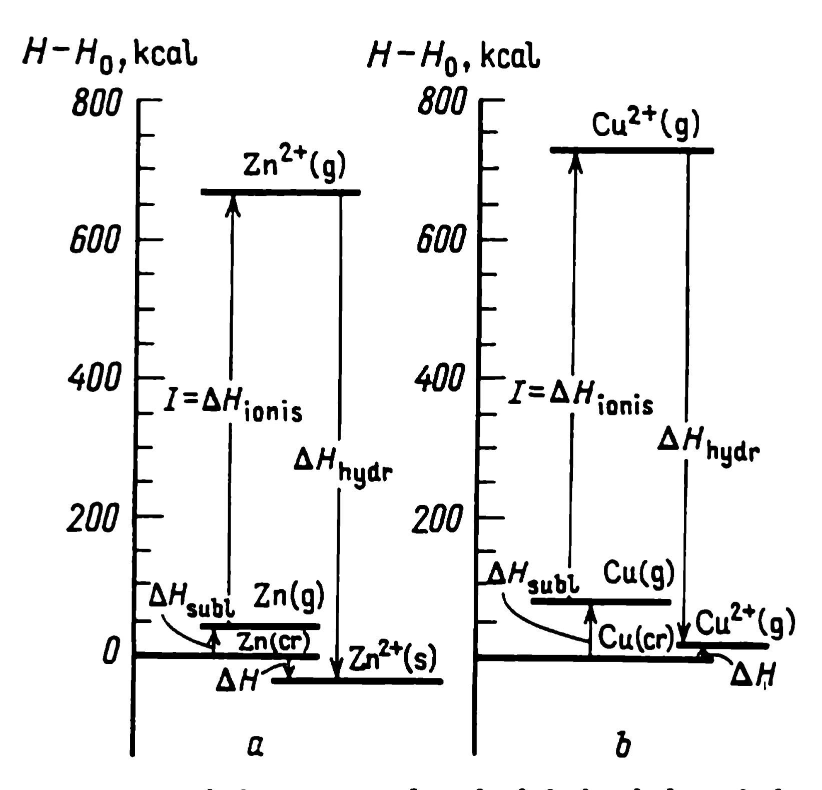


Fig. 8. Diagramme enthalpique pour le calcul de la chaleur de la réaction

$$Me^0\ (cr) + \infty H_2O = Me^{n+}\ (s) + ne^-$$

a — zinc; *b* — cuivre ($n = 2$)

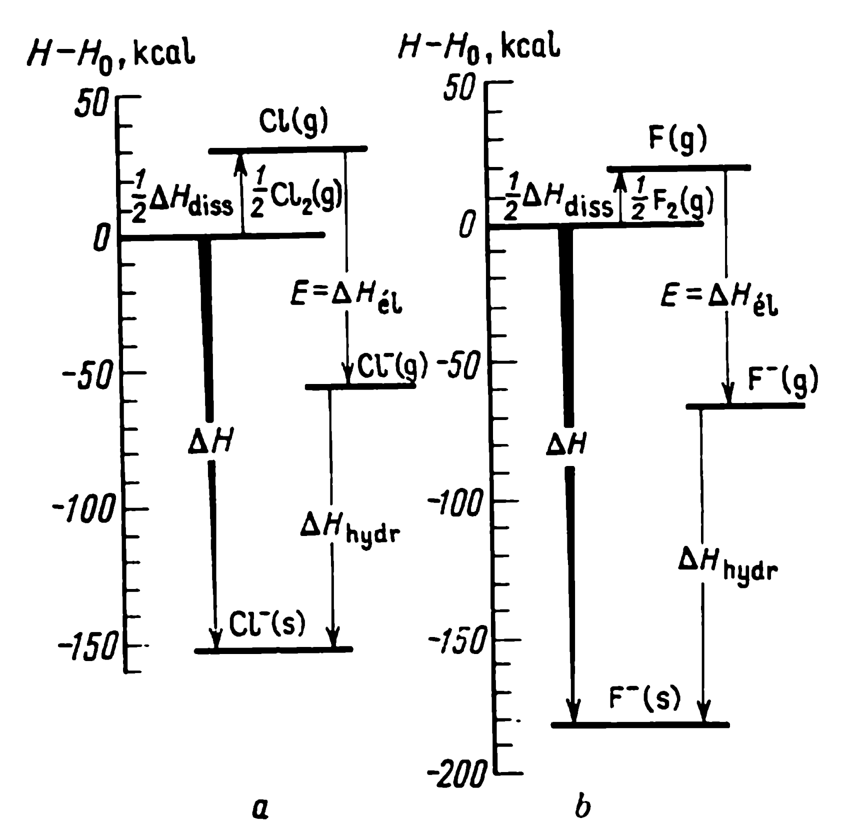


Fig. 9. Diagramme enthalpique pour le calcul de la chaleur de la réaction

$$^1/_2 X_2^0\ (g) + \infty H_2O + ne^- = X^{n-}\ (s)$$

a — chlore; *b* — fluor ($n = 1$)

pagné d'un accroissement de la chaleur de dissociation (comme c'est le cas du passage de l'iode au brome et du brome au chlore). Or, autant que l'on sache, tel n'est pas le cas : si dans la molécule Cl_2 s'établit une liaison multiple du fait de la formation de deux couplages accepteur-donneur supplémentaires $3p$-$3d$, dans la molécule F_2 la liaison est simple, l'atome de fluor ne possédant point d'orbitales d de valence.

Le calcul de la chaleur d'hydratation d'un mélange stœchiométrique d'ions peut être effectué en se basant sur l'énergie du réseau

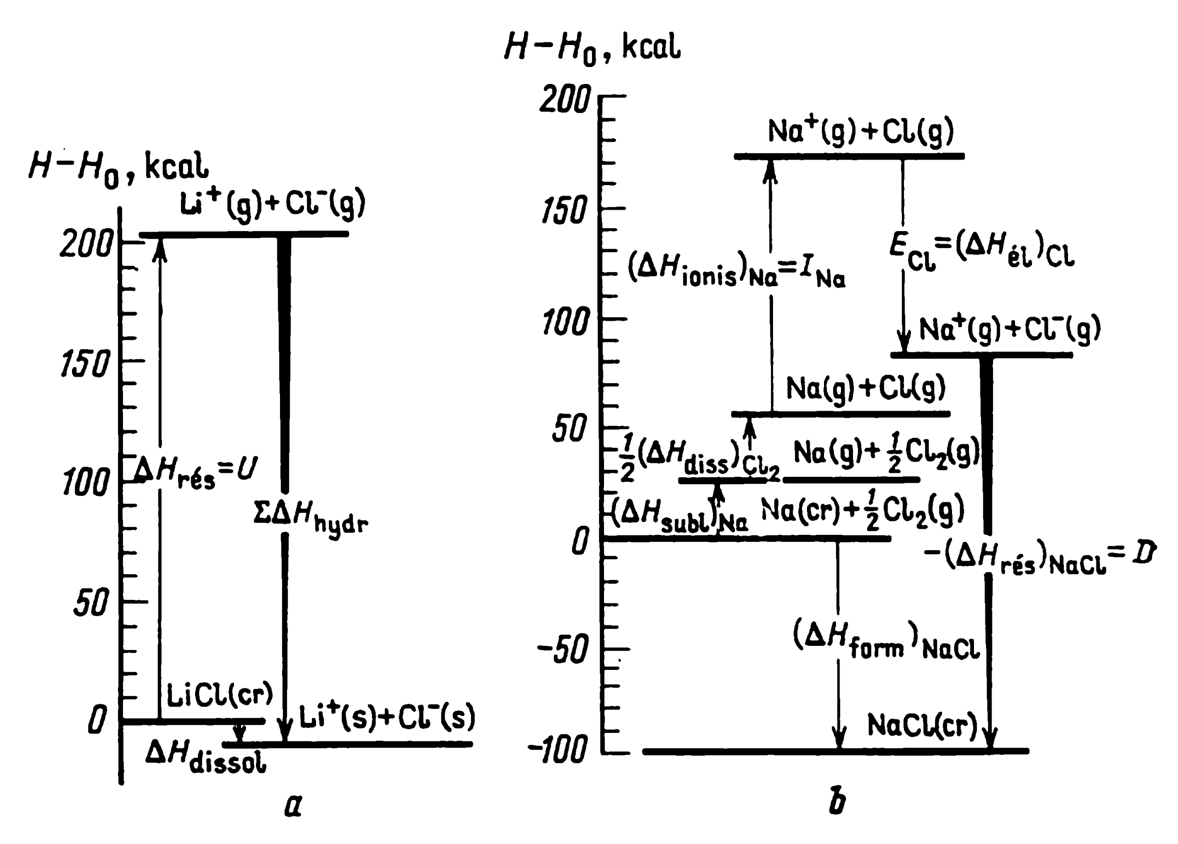


Fig. 10. Diagramme enthalpique pour le calcul:
a — de la chaleur d'hydratation $\Sigma\Delta H_{hydr}$ d'un mélange stœchiométrique d'ions;
b — de l'énergie *U* du réseau cristallin du chlorure de sodium (*cycle de Born-Haber*)

cristallin U et la chaleur de dissolution du composé. Ainsi, pour le cas représenté par la figure 10*a* on a

$$-(\Delta H_{hydr})_{LiCl} = 205 - (-8) = 213 \text{ kcal}.$$

Le niveau d'énergie des ions hydratés peut être également supérieur au niveau primitif; on ne peut non plus écarter l'éventualité d'une coïncidence quasi exacte avec celui-ci (comme c'est le cas de NaCl).

Energie du réseau ionique. Pour calculer l'énergie du réseau cristallin, on fait souvent appel à un cycle thermochimique connu

sous le nom de *cycle de Born-Haber*. La figure 10*b* représente ce cycle pour NaCl, qui se traduit par la succession de processus suivante: passage de Na de l'état cristallin à l'état d'un gaz monoatomique (25,74 kcal/atome-g), dissociation des molécules Cl_2 en atomes libres (0,5 × 57,986 kcal/atome-g), ionisation des atomes Na (118,71 kcal/atome-g), transformation des atomes Cl en ions Cl^- (—84,83 kcal/atome-g), combinaison des ions Na^+ et Cl^-, qui fournit les cristaux de NaCl (—189 kcal/mole). Cette dernière quantité est égale en valeur et possède le signe contraire à l'énergie du réseau cristallin de NaCl. Dans le *Tableau 1* on trouve aussitôt $U_{NaCl} = 144{,}45 + (-54{,}837) - (-98{,}26) = 187{,}9$ kcal/mole.

En généralisant ce cycle aux cristaux ioniques du type MeX, on obtient

$$U_{MeX} = -(\Delta H_{form})_{MeX} + (\Delta H_{subl})_{Me} + {}^1/_2\,(\Delta H_{diss})_{X_2} + (\Delta H_{ionis})_{Me} - (\Delta H_{él})_X.$$

Il va de soi que dans chacun des exemples envisagés on peut recourir à des cycles thermochimiques appropriés en vue de trouver n'importe quelle grandeur (et non seulement celles qui répondent aux légendes et sont marquées par des flèches tracées en lignes grasses), si les autres grandeurs sont connues. Ainsi, à partir des chaleurs de dissolution et d'hydratation on peut calculer l'énergie du réseau cristallin U d'un corps (voir fig. 10*a*), le cycle de Born-Haber (voir fig. 10*b*) peut être utilisé pour le calcul de l'affinité électronique, etc.

CHAPITRE V

QUELQUES RELATIONS À NOTER

1. Chaleurs des processus similaires

Dans une série de corps similaires les valeurs de ΔH varient selon une certaine règle (voir, par exemple, les *Tableaux 1* et *2*). Il y a donc une loi qui régit aussi la variation des effets thermiques de processus analogues.

Ainsi, on peut se faire une idée de la variation conditionnée des chaleurs de formation et de combustion en s'adressant, par exemple, aux séries homologues de composés organiques (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, . . .) ou bien à une série de composés groupés d'après un autre caractère quelconque. Il se trouve notamment que ΔH_{form} (ΔH_{comb}) pour les termes supérieurs d'une série homologue croît de façon linéaire avec l'augmentation de la masse moléculaire du composé.

Effets thermiques et loi périodique. Pour les composés minéraux les effets thermiques des processus d'un même type sont une fonction

périodique du numéro atomique de l'élément correspondant. Pour les transformations physiques ce phénomène est montré par un exemple de la figure 11 ; pour les processus chimiques il est représenté par la figure 12 qui est en quelque sorte divisée en plusieurs zones : celle des sommets aigus et absolus (chlorures des éléments *s*), celle des maximums émoussés et moins élevés (chlorures des éléments *p* et *d*) et celle de la variation relativement peu importante des valeurs de ΔH_{form} (chlorures des éléments *f*). Les sommets dominant représentent les chlorures de métaux alcalins, les sommets moins élevés, $ZnCl_2$ et $CdCl_2$. Il ne faut pas perdre de vue que pour nombre de composés les valeurs de ΔH_{form} ne sont pas connues ou ne sont déterminées que pour les états gazeux et liquide. En outre, on ne connaît pas toujours les valeurs de ΔH_{form} des composés dans lesquels l'élément a un degré d'oxydation répondant au numéro du groupe ou proche de celui-ci. L'augmentation du degré d'oxydation provoque un décroissement de la ΔH_{form} rapportée à un équivalent-gramme, ce que l'exemple de UCl_n met en évidence. Enfin, il faut aussi tenir compte des différences concernant la nature de la liaison, de la coordination, etc. Il n'en reste pas moins que la figure 12 donne non seulement un tableau général de la périodicité mais aussi traduit certains principes régissant la variation de ΔH_{form} des chlorures. C'est ainsi qu'en traçant mentalement une ligne qui passe par les points correspondant aux chlorures des éléments du groupe III, on se rendrait compte d'une variation des valeurs de ΔH_{form} dans la série BCl_3 — $AlCl_3$ — $ScCl_3$ — YCl_3 — $LaCl_3$ — $AcCl_3$, laquelle obéit mieux auxdits principes en comparaison de la série BCl_3 — — $AlCl_3$ — $GaCl_3$ — $InCl_3$ — $TlCl_3$, d'où l'on déduit que cette dernière manifeste une *périodicité secondaire*. Des graphiques similaires peuvent être aussi construits pour d'autres corps (bromures, oxydes, sulfures, etc.).

Certaines relations à signaler. A titre d'exemple d'une relation quantitative on peut citer également celle qui découle de la confrontation des chaleurs de formation relatives à deux séries I et II des composés de ce genre. Une allure analogue de la variation des valeurs de ΔH dans ces séries conduit fréquemment à des relations linéaires du type

$$\Delta H_{II} \cong A\Delta H_{I} + B \qquad (I.15)$$

qui sont propres à l'une des méthodes de *calcul comparatif* : la confrontation, pour des conditions données, des valeurs d'une caractéristique quelconque dans deux séries de corps (processus) semblables.

La relation (I.15) est illustrée par la figure 13*a*. Elle est également valable pour des phénomènes plus complexes, notamment la dissociation des carbonates et titanates des éléments classés dans le sous-

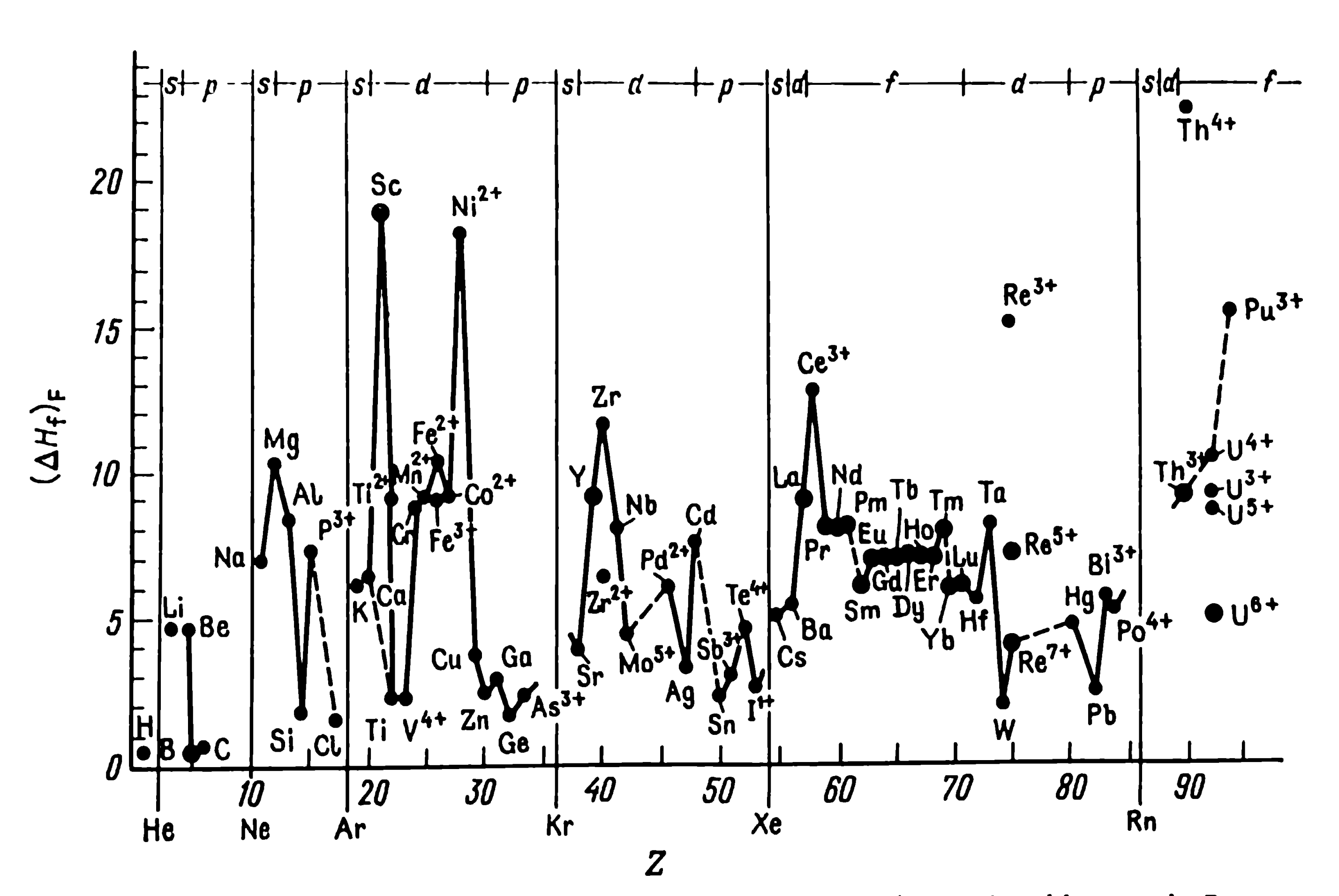


Fig. 11. Dépendance de la chaleur de fusion au point de fusion $(\Delta H_f)_F$ (kcal/mole) des chlorures de Z par rapport au numéro atomique de l'élément

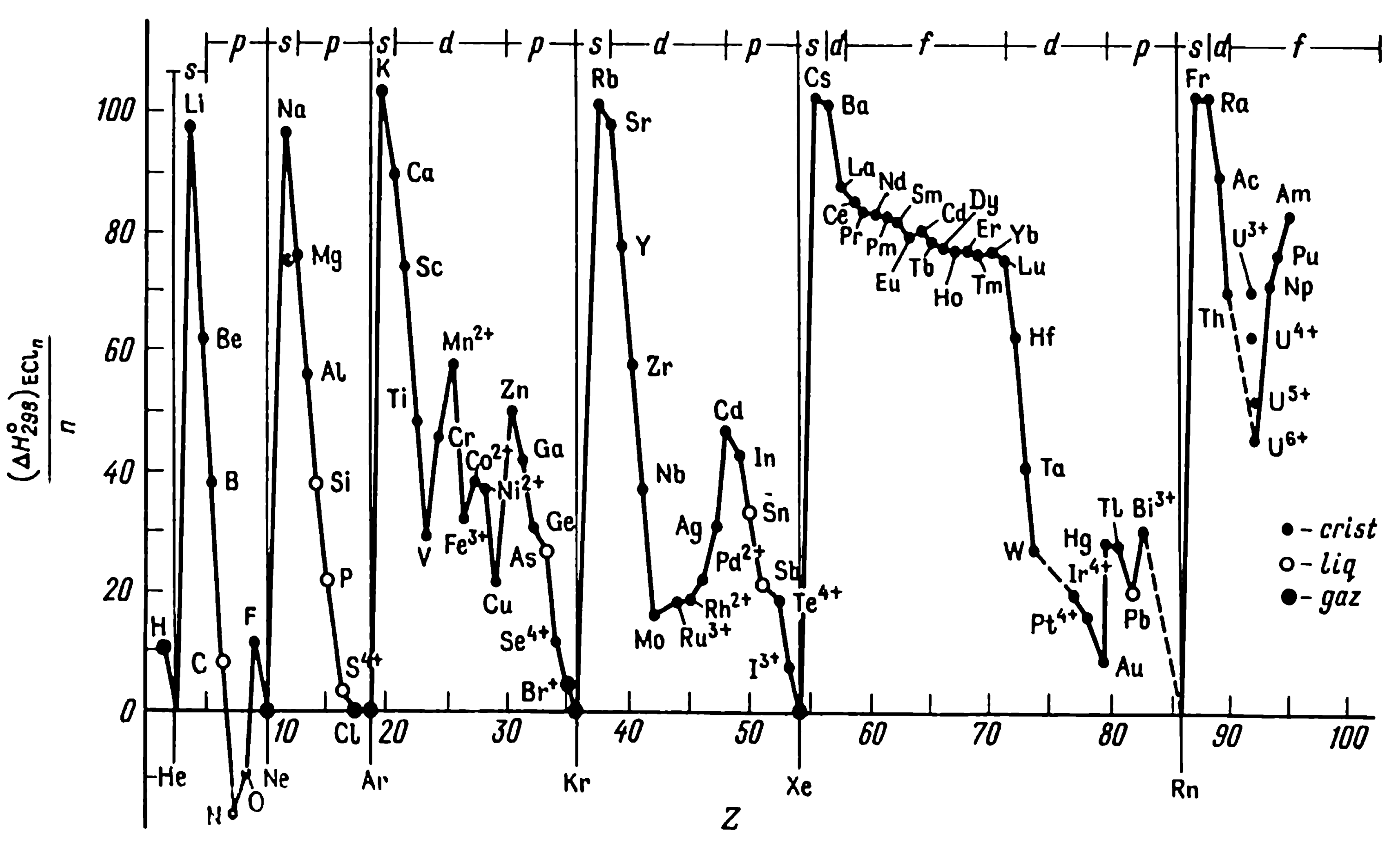
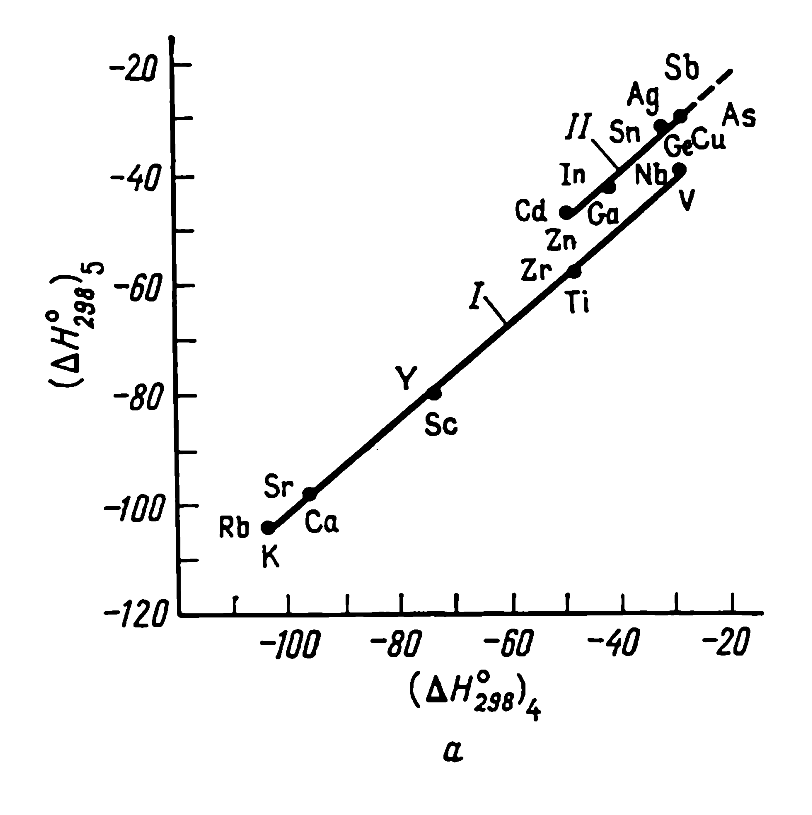


Fig. 12. Dépendance de la chaleur de formation standard ΔH°_{298} (kcal/Eq-g) des chlorures vis-à-vis du numéro atomique Z de l'élément



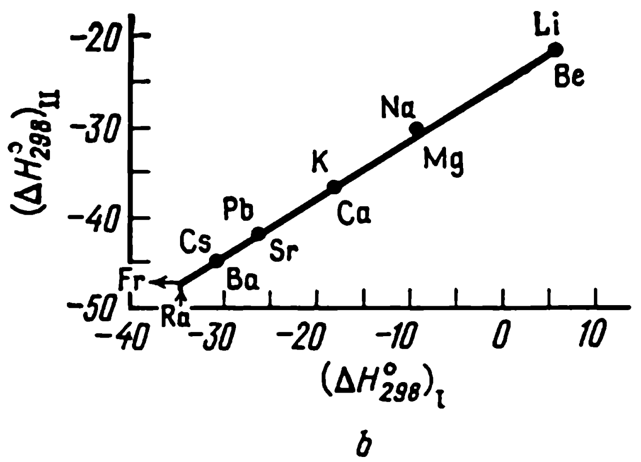


Fig. 13. Relation entre

a — les chaleurs standard ΔH°_{298} (kcal/Eq-g) de formation des chlorures:
I — des éléments appartenant aux sous-groupes principaux des périodes IV et V;
II — des éléments appartenant aux sous-groupes secondaires des périodes IV et V;
b — les chaleurs ΔH°_{298} (kcal/mole) des réactions

$$E(OH)_2(cr) + CO_2(g) = ECO_3(cr) + H_2O(l) \quad (I)$$

et

$$2EOH(cr) + CO_2(g) = E_2CO_3(cr) + H_2O(l) \quad (II)$$

pour les éléments appartenant aux sous-groupes du béryllium et du lithium

groupe du béryllium ; elle est confirmée par les données représentées par la figure 13*b* et témoignant que les éléments appartenant aux sous-groupes du béryllium et du lithium ont des caractères proches.

2. Chaleurs de formation et structure

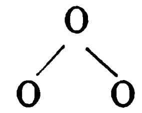
La confrontation des valeurs expérimentales et théoriques des chaleurs de formation de corps offre dans certains cas la possibilité d'en tirer quelques conclusions sur leur structure. Examinons quelques exemples.

Rien qu'à considérer la chaleur de formation (ou de combustion) de C_4H_{10} on est en mesure de déterminer si le produit à analyser est du butane normal ou de l'isobutane (voir *Tableau 2*).

Admettant pour la molécule d'ozone une structure triangulaire

O
/ \ , on en déduit, d'après la valeur de l'énergie de liaison
O—O

$E_{O-O} \cong 35$ kcal, que la chaleur d'atomisation $\Delta H_{atomis} \cong$ $\cong -105$ kcal ; or, l'expérience fournit pour l'ozone une valeur de $\Delta H_{form} = 34{,}0$ kcal/mole, à laquelle correspond une valeur de $\Delta H_{atomis} \cong -145$ kcal. Il s'ensuit que la structure triangulaire est à rejeter. On attribue donc à la molécule d'ozone la structure suivante



C'est ce qui est en parfait accord avec d'autres données expérimentales ; on notera en particulier le fait que le moment dipolaire de la molécule O_3 est différent de zéro.

La comparaison des valeurs calculées de ΔH_{form} des cyclanes C_nH_{2n} ($n \geqslant 3$) avec celles obtenues par voie expérimentale montre qu'à commencer seulement du cyclopentane ($n = 5$) on constate une coïncidence quasi exacte des valeurs ; pour $n = 3$ et $n = 4$, les valeurs expérimentales de ΔH_{form} sont supérieures aux valeurs théoriques. On en tire deux conclusions : 1) les molécules de cyclopropane et de cyclobutane se trouvent dans un état de contrainte, aussi sont-elles fragiles (au lieu des angles C—C—C propres au tétraèdre, elles ont des angles égaux à 60 et 90° respectivement) ; 2) dans les molécules de cyclanes supérieurs ($n \geqslant 6$) la contrainte se voit disparaître, la structure non plane permettant de conserver les angles de 109°.

En voici un exemple de plus. Outre les composés de composition constante (caractérisés par des coefficients stœchiométriques qui sont des nombres entiers), pour lesquels sont valables les lois des propor-

tions définies (ou de la constance de composition) et des proportions multiples, il existe des composés de composition variable (ils sont nombreux parmi les oxydes, les sulfures, les carbures, les nitrures, etc.). C'est ainsi que le carbure de zirconium présente une composition qui a pour formule non pas ZrC (ce qui serait en conformité des places qu'occupent les éléments-partenaires dans le système périodique des éléments) mais ZrC_{1-x}, où x varie continuellement dans des

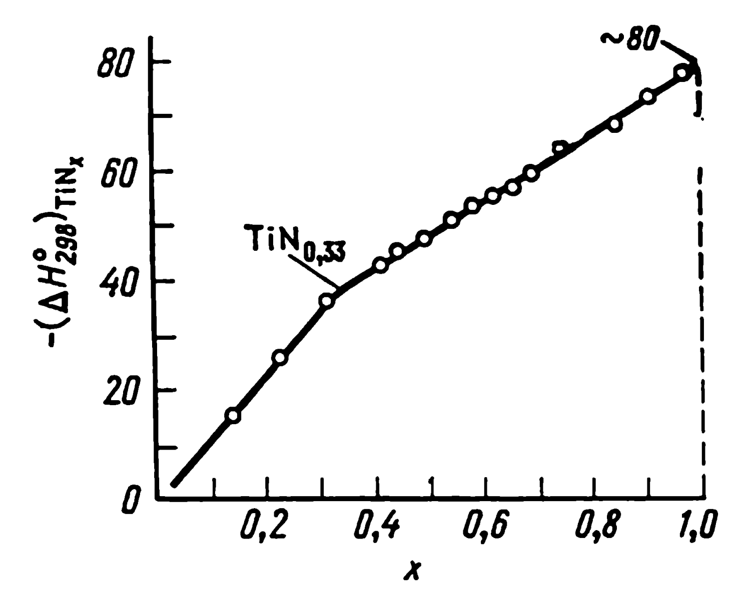


Fig. 14. Dépendance de la chaleur de formation standard ΔH°_{298} (kcal/mole) du nitrure de titante TiN_x vis-à-vis de la valeur de x

limites bien déterminées mais assez étendues. On peut aboutir aux mêmes conclusions tant en étudiant la structure qu'en se basant sur les résultats des recherches thermochimiques, car la chaleur de formation des corps de ce genre variera continûment suivant la variation continue de la composition.

La figure 14 illustre cette relation, ΔH_{form} du nitrure de titane servant d'exemple. Le dessin fait ressortir directement que dans l'intervalle d'homogénéité (x = 0,45 à 0,98; données expérimentales)

$$-\Delta H_x = 17,8 + 59,4x$$

et que $\Delta H_{TiN} \cong -80$ kcal/mole. La décomposition du nitrure de titane doit être traduite non pas par l'équation

$$TiN = Ti + {}^1/_2N_2$$

mais par l'équation

$$TiN = TiN_x + \frac{1-x}{2}N_2$$

DEUXIÈME PARTIE

AFFINITÉ CHIMIQUE

INTRODUCTION

Le chimiste porte de l'intérêt non seulement aux phénomènes énergétiques intervenant dans les processus chimiques, notamment à la chaleur de formation (de décomposition) d'un corps donné ou aux chaleurs des réactions de celui-ci avec d'autres corps, mais aussi aux aptitudes réactionnelles de divers corps. C'est ainsi que le carbure d'aluminium est passif vis-à-vis de nombre de corps mais subit la dégradation au contact de l'eau pour donner le méthane CH_4 et l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$. Pourquoi en est-il ainsi?

Pour répondre à la question sur la possibilité de déroulement d'une réaction, l'« intuition chimique » ne suffit pas; il est indispensable de disposer d'un critère quantitatif permettant d'établir si le processus est en principe réalisable. On pourrait alors déterminer la limite de déroulement du processus, répondre si l'on peut augmenter le taux de conversion (et indiquer le moyen d'y parvenir); en cas où le corps en question est chimiquement passif, ledit critère devrait nous renseigner sur les conditions susceptibles de le faire réagir avec d'autres corps, mettre en évidence l'influence qu'exercent sur le déroulement du processus la température, la pression, la dilution avec un gaz inerte, la variation de la concentration des réactifs, répondre si le sens de déroulement de la réaction étudiée peut être inversé, pour en citer que ces quelques exemples.

CHAPITRE PREMIER

RÉACTIONS IRRÉVERSIBLES ET RÉVERSIBLES

L'expérience acquise en cinétique chimique nous porte à la conclusion suivante : outre les réactions qui, aussitôt déclenchées, sont au premier moment unidirectionnelles pour se produire ensuite aussi dans le sens contraire (à cause de la réaction entre les produits engendrés), c.-à-d. qu'elles s'effectuent dans les deux sens, il existe

des réactions qui se déroulent pratiquement dans un sens unique, jusqu'à l'épuisement total des corps de départ. Les premiers processus — parmi lesquels se classe la grande majorité des réactions — sont communément appelés *chimiquement réversibles*, les seconds, moins nombreux, *chimiquement irréversibles*.

Bien qu'une réaction théoriquement irréversible puisse être présentée comme réversible, si elle s'effectue dans des conditions déterminées, c.-à-d. qu'en principe on puisse considérer toutes les réactions comme réversibles, il arrive assez souvent au chimiste de rencontrer des processus dans lesquels prédomine une réaction se déroulant dans un seul sens. Il en est de même dans les cas où les produits de la réaction sont éliminés de la zone réactionnelle (précipitation, dégagement d'un gaz, formation de produits qui ne sont guère dissociés, comme c'est le cas de réactions ioniques) ou bien lorsque la réaction inverse est inhibée au point de devenir pratiquement inexistante du fait d'un excès énorme de corps initiaux. De cette manière, la suppression spontanée ou provoquée de l'éventualité d'une réaction inverse permet de pousser le processus pratiquement à fond.

A titre d'exemples on peut citer: la réaction des solutions de chlorure de baryum avec le sulfate de sodium, celle du bromure de cuivre avec l'ammoniac, la neutralisation de l'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium. Ce ne sont là que des exemples de réactions *pratiquement* irréversibles, car $BaSO_4$ est légèrement soluble, aussi bien que le cation complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ n'est pas absolument stable et que H_2O se dissocie un peu. Les réactions

$$KClO_3 = KCl + 1{,}5O_2$$

et

$$Pb(N_3)_2 = Pb + 3N_2,$$

peuvent servir d'exemples de processus absolument irréversibles. Dans les conditions normales il est impossible de réaliser la synthèse du sel de Berthollet à partir du chlorure de potassium et de l'oxygène, ni celle de l'azide de plomb à partir du plomb et de l'azote.

Equilibre. Toute réaction réversible aboutit à un *équilibre vrai* (*stable*). Il présente les caractères distinctifs suivants:

a) si les effets extérieurs n'interviennent pas, l'état du système reste invarié avec le temps;

b) le système fait écho de la variation des effets extérieurs, quelques minimes qu'ils soient. Un changement de sens de l'action extérieure provoque un changement de sens de la modification produite dans le système. Si l'action extérieure se voit disparaître, le système retournera à l'état primitif (pour plus de détails, voir p. 83 et suiv.). Le modèle mécanique de la figure 15 illustre l'équilibre en question : un faible effort appliqué au cylindre le fera quitter sa position initiale, celle que l'on voit dans le dessin et où son énergie est minimale.

L'importance du déplacement est déterminée par la valeur de la force, et le sens du déplacement par celui de l'action de cette force. Si l'action n'intervient plus, le cylindre retournera à la position initiale *. Il existe donc une *relation quantitative* entre l'action et son résultat ;

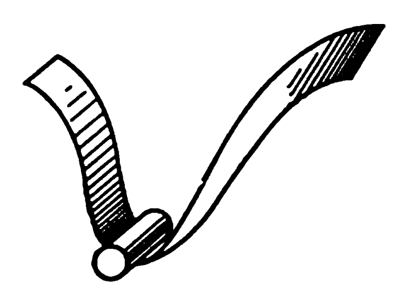


Fig. 15. Modèle mécanique ayant des analogies avec l'équilibre chimique

c) l'état du système sera le même, indépendamment du côté par lequel il accède à l'équilibre (dans le modèle mécanique, indépendamment du sens de descente du cylindre).

Un mélange équimoléculaire de CO_2, H_2, CO et H_2O, porté à 810 °C et mis en présence de catalyseur, peut servir d'exemple d'un système en équilibre chimique vrai. Cette égalité des proportions molaires des réactifs se maintiendra aussi longtemps que l'on voudra. Une élévation de température déplacera l'équilibre de la réaction

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad (I)$$

à gauche ; un refroidissement provoquera un déplacement de l'équilibre vers la droite. (Ces déplacements se montreront d'autant plus considérables que l'écart de la température à 810 °C sera plus important.) ** Si, au contraire, on rétablit la température initiale, le système retournera à l'état primitif.

Il faut discriminer l'équilibre vrai d'avec l'*équilibre apparent* que l'on appelle aussi *équilibre freiné* ou *faux*. En effet, il serait erroné de considérer cet état comme équilibré, car il ne s'indentifie à l'équilibre vrai que par un seul caractère, à savoir l'invariabilité de l'état avec le temps.

C'est ainsi que peuvent subsister pendant un temps illimité, sans qu'il y ait réaction, le « mélange tonnant » (H_2 et O_2) aussi bien que la thermite (Fe_2O_3 et Al), et cela dans les conditions où chacun de ces mélanges est, en principe, apte à la réaction mais où les facteurs perturbateurs font défaut. Il n'y a point d'interaction du fait que le processus est empêché par des « obstacles » (voir *Partie III*). Or, il suffira d'introduire de l'amiante platinée dans le mélange tonnant et de mettre à feu la thermite pour déclencher une réaction violente. On assiste alors à des réactions irréversibles

$$H_2\,(g) + {}^1/_2O_2\,(g) = H_2O\,(l) \qquad (II)$$

et

$$Fe_2O_3\,(cr) + 2Al\,(cr) = Al_2\,O_3\,(cr) + 2Fe\,(cr)$$

* L'analogie serait complète si le cylindre descendant s'arrêtait net.

** Au sujet de l'influence exercée par la température sur l'équilibre chimique voir p. 84.

accompagnées d'un fort dégagement de chaleur (68,32 et 204,0 kcal respectivement). Le catalyseur dans le premier cas et un faible apport de chaleur dans le second produisent un effet colossal ; les initiateurs de la réaction réveillent pour ainsi dire les forces qui ont sommeillé jusqu'alors.

Les phénomènes décrits, auxquels viennent s'ajouter d'autres exemples, nous portent aux conclusions générales suivantes :

a) l'invariabilité d'un système (d'un corps) avec le temps est une condition insuffisante pour pouvoir juger de l'équilibre vrai ou apparent du système ;

b) en cas d'équilibre freiné il n'y a aucune relation quantitative entre l'importance de l'action amorçant la réaction et son résultat ;

c) le « dégel » d'un équilibre freiné dans un système déclenche le plus souvent un processus allant dans un sens unique (processus irréversible).

La notion de faux équilibre ne mériterait guère que l'on insiste là-dessus, s'il n'y avait pas une circonstance à relever. Nous vivons essentiellement dans un monde des équilibres de ce genre ; ce sont, en effet, des corps solides qui nous entourent généralement, et le déroulement des phénomènes au sein de ces corps est fortement freiné à cause de la lenteur de la diffusion qui s'y produit.

CHAPITRE II

ENTROPIE

L'état de tout ensemble de particules peut être caractérisé en se plaçant à deux points de vue différents : 1) on indique les valeurs des caractéristiques directement mesurables du corps, telles que la température et la pression de celui-ci ; ce sera la caractéristique du *macro-état* du corps ; 2) on indique les caractéristiques instantanées de chaque particule du corps, telles que son orientation dans l'espace, la vitesse et la direction de déplacement ; on aura alors la caractéristique du *micro-état* du corps. Etant donné que les corps sont constitués d'une quantité énorme de particules, on conçoit qu'à un macro-état donné correspond un nombre immense de divers micro-états ; tandis que l'état du corps (par exemple, sa température) reste invarié, l'orientation des particules aussi bien que la vitesse de leur mouvement subissent des variations continuelles par suite de leur déplacement.

Le nombre de micro-états qui sont à la base d'un macro-état donné du corps est appelé *probabilité* de son état (w). De cette manière, la grandeur w est le nombre de différents modes de réalisation d'un état donné du corps.

Introduisons une caractéristique de plus pour le corps, à savoir son entropie S. Cette quantité se traduit par la formule de Boltzmann:

$$S = \frac{R}{N_0} \ln w, \qquad \text{(II.1)}$$

où R est la constante universelle des gaz et N_0, le nombre d'Avogadro. Compte tenu que $R = 1{,}987$ cal/mole·degré et en multipliant les deux parties de (II.1) par N_0, autrement dit en rapportant la valeur de S (procédé que nous avons utilisé pour V, ΔH et d'autres grandeurs) à 1 mole du corps (et non pas à 1 molécule), nous trouvons que l'entropie s'exprime en cal/mole·degré; en plus, on a couramment recours à un terme conventionnel d'unité d'entropie (UE): 1 UE = 1 cal/mole·degré.

Afin de pouvoir évaluer l'ordre de grandeur de S, il faut savoir les valeurs de w. Ces dernières sont immenses. Même pour un ensemble de 10 particules elles sont de l'ordre de 10^4. Or, on étudie parfois des objets renfermant 10^{23} de particules (en effet, 10^{10} d'atomes de fer ne pèsent que 10^{-12} g); pour eux les valeurs de w sont énormes. Pourtant, si l'on prend le logarithme selon (II.1), on obtiendra des chiffres relativement peu élevés, de l'ordre de dizaines (plus rarement de centaines) d'unités d'entropie.

1. Entropie en tant que degré de désordre

Considérons un solide (par exemple, un cristal de CsF) à une température et une pression données. Les ions Cs^+ et F^- situés aux nœuds du réseau cristallin oscillent par rapport aux positions équilibrées. Imaginons que nous sommes en mesure de « photographier » rapidement ce cristal de façon à fixer les positions instantanées des ions oscillants. Le nombre des clichés dissemblables serait alors égal à w. A une température plus basse l'amplitude des oscillations de ces particules décroîtra de même que le nombre des clichés qui ne coïncident pas entre eux; la valeur de w sera moins importante. Supposons que notre cristal soit exposé à $T = 10$ K; la valeur de w deviendra alors très peu élevée. Enfin, si l'on atteignait $T = 0$ K, on constaterait que les ions sont « soudés » aux nœuds du réseau, c.-à-d. que les variantes de la réalisation d'un état donné sont exclues, en d'autres termes, $w = 1$. On en déduit, compte tenu de l'équation (II.1), que si $T = 0$, on a aussi $S = 0$. Si l'on fait mentalement une opération inverse, on arrivera à la conclusion que le réchauffement entraînera l'accroissement d'entropie.

En cas où l'ordre à longue distance ne préside pas à la structure du corps (cas des corps amorphes, des solutions solides), il est évident que $S_{T=0} > 0$. Pour de différentes causes, l'entropie nulle est le cas de H_2, CO, H_2O, N_2O et de certains autres corps. Ainsi, pour CO cela

tient à la perturbation du réseau cristallin, résultant de l'orientation désordonnée des extrémités des molécules avoisinantes. Deux variantes peuvent être envisagées:

CO OC CO OC

et

CO CO CO CO

A équiprobabilité pour les deux variantes, on aura, conformément à l'équation (II.1), $S_{T=0} = R \ln 2 = 1,38$ UE. En réalité, $S_{T=0} = 1,12$ UE. La divergence s'explique par le fait que les molécules sont orientées un peu plus souvent selon la première variante. L'importance peu élevée de cet écart entre les valeurs traduit, quant à elle, les caractères assez proches des extrémités carbonée et oxygénée des molécules CO, dus à la ressemblance de ces atomes (en conformité des positions de ces éléments dans le système périodique de Mendéléev).

Il découle de ce qui vient d'être exposé que l'entropie caractérise le degré de désordre d'un système. En effet, elle croît non seulement avec l'élévation de température mais aussi pendant la fusion (et la sublimation) d'un solide, pendant l'ébullition d'un liquide, bref, lorsqu'un corps passe d'un état à énergie moins grande à un état dont l'énergie est plus grande. L'accroissement d'entropie est caractéristique des phénomènes de dilatation (notamment d'un gaz), de la dissolution des cristaux, de la réaction chimique donnant lieu à une augmentation de volume (la dissociation d'un composé par exemple), lorsque le désordre s'accentue par suite de l'accroissement du nombre de particules. Par contre, tous les phénomènes qui contribuent à mettre de l'ordre dans un système, tels que le refroidissement, la solidification, la condensation, la compression, la cristallisation en solution, la réaction chimique donnant lieu à une diminution de volume (cas de la polymérisation) ont pour effet un décroissement de l'entropie.

L'augmentation d'entropie d'une substance avec l'élévation de température est illustrée par la figure 16 (qui reprend l'exemple de la figure 3).

L'influence qu'exerce la pression sur l'entropie peut être mise en relief par l'exemple suivant: si pour $T = 500$ K et $P = 1$ atm, $S_{NH_3} = 50,7$ UE, on aura pour $T = 500$ K et $P = 300$ atm, $S_{NH_3} = 35,0$ UE.

On peut souvent évaluer d'une façon approximative l'ordre de grandeur de ΔS d'après le signe et l'importance de la variation de volume ΔV au cours du processus. Or, cette dernière se prête facilement à la détermination d'après le signe qu'a la variation du nombre de moles des réactifs gazeux Δn^g, car, en première approximation, on peut négliger le volume des réactifs non gazeux en comparaison de celui des réactifs gazeux. En effet, si une mole de solide occupe un

volume peu important et qu'une mole de liquide n'occupe généralement qu'un volume à peine supérieur, le volume d'une mole de gaz sera à peu près mille fois plus grand. Il faut aussi prendre en considération qu'aux températures élevées les volumes des solides et des liquides augmentent peu, tandis que ceux des gaz accusent un accroissement très fort. Il est donc évident que les volumes des gaz, d'une

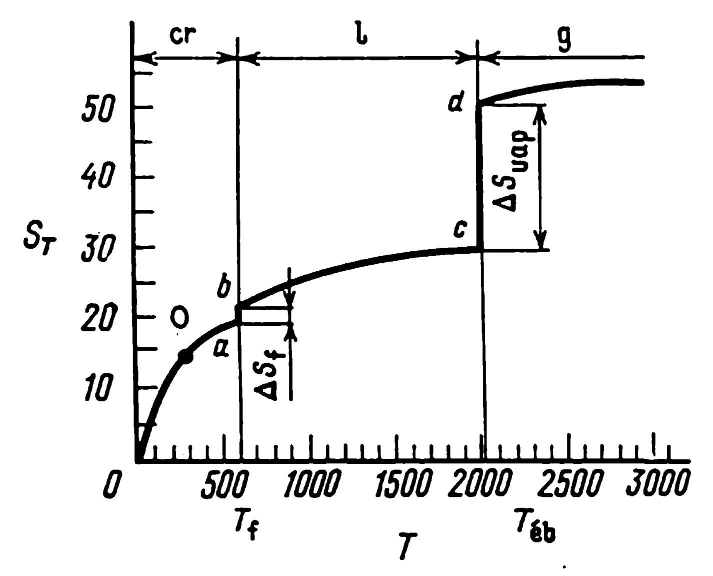


Fig. 16. Relation entre l'entropie S (UE) du plomb et la température T (K) pour $P = 1$ atm

ΔS_f est la variation d'entropie lors de la fusion (2,0 UE); ΔS_{vap}, la variation d'entropie lors de la vaporisation (21,1 UE); T_f, la température de fusion (600,5 K); $T_{éb}$, la température d'ébullition (2024 K)

part, et des solides (liquides), d'autre part, sont incommensurables. Il en résulte que pour les réactions intervenant dans les systèmes condensés (c.-à-d. exempts de réactifs gazeux), comme c'est le cas de la réaction

$$3\text{Mn (cr)} + \text{C (graphite)} = \text{Mn}_3\text{C (cr)}$$

on peut considérer que $\Delta S \cong 0$ (en effet, $\Delta S^\circ_{1500} = -0{,}9$ UE). Le même résultat s'obtient dans les cas où $\Delta n^g = 0$; notamment, pour la réaction

$$\text{C (graphite)} + \text{O}_2\text{ (g)} = \text{CO}_2\text{ (g)} \qquad \text{(III)}$$

($\Delta S^\circ_{1000} = 0{,}3$ UE) *.

Il en va autrement pour le phénomène de dissolution. Bien qu'en cas de dissolution des solides (et des liquides) dans les liquides la somme des volumes du soluté et du solvant ne diffère presque pas du volume de la solution, c.-à-d. que pour ce processus $\Delta V \cong 0$, on constate pourtant, qu'en l'occurrence $\Delta S \neq 0$. En effet, le phénomène de dissolution d'un solide consiste dans la distribution de ses molécules

* Même dans les cas où $\Delta S \neq 0$ (quoique $\Delta V \cong 0$) l'apport que l'entropie fournit à la valeur de ΔG n'est souvent pas déterminant.

dans un volume qui est supérieur à son propre volume de dizaines, centaines, voire même milliers de fois. Aussi la dissolution peut-elle impliquer une variation considérable de l'entropie (pour plus de détails voir p. 152 et suiv.).

Si les réactifs de départ ne sont pas des gaz et que les produits de la réaction en contiennent, on aura $\Delta V > 0$ et $\Delta S > 0$. A titre d'exemple on peut citer les réactions de dissociation de divers solides (carbonates, sulfures, etc.). C'est ainsi que pour la réaction $CaCO_3 = CaO + CO_2$ ($\Delta n^g = 1$), $\Delta S^\circ_{298} = 38{,}47$ UE. Dans les processus pour lesquels $\Delta V \gg 0$ on aura évidemment aussi $\Delta S \gg 0$. Cette assertion est notamment valable pour la réaction

$$CH_4\ (g) + CO_2\ (g) = 2CO\ (g) + 2H_2\ (g), \qquad (IV)$$

dans laquelle, à $T = 1300$ K, la valeur de ΔS° est égale à 68 UE.

Par contre, si $\Delta V < 0$, on aura, en règle générale, aussi $\Delta S < 0$. Signalons à titre d'exemple la réaction

$$C\ (\text{graphite}) + 2H_2\ (g) = CH_4\ (g) \qquad (V)$$

dans laquelle $\Delta n^g = -1$ et $\Delta S^\circ_{800} = -25{,}3$ UE.

Toutefois, il serait erroné de croire que pour n'importe quelle réaction la variation de l'entropie n'est déterminée que par la valeur de la variation du volume. Cette règle ne se justifie que si les réactifs ont des structures proches, de sorte que la sensibilité de l'entropie aux particularités de la structure ne risque pas de se faire sentir. Ainsi, bien que dans une réaction d'isomérisation, notamment celle de conversion du butane en isobutane, $\Delta V = 0$ ($\Delta n^g = 0$), on a pourtant $\Delta S \neq 0$. L'accentuation de l'« ordre » dans cette réaction (les molécules d'isobutane sont plus symétriques que celles de butane-*n*) fait qu'en l'occurrence $\Delta S < 0$.

Il ressort notamment du *Tableau 6* que pour la réaction (VII), conformément à l'équation (II.3), $\Delta S^\circ_{298} = 2 \cdot 47{,}214 - (1{,}372 + 51{,}07) = 41{,}986$ UE, chiffre qui diffère peu de celui trouvé pour $\Delta S_{1500} = 41{,}2$ UE (p. 54).

En généralisant cet exemple aux autres réactions chimiques, on peut arriver à une conclusion importante : bien que S (S°) de tout corps augmente avec la température (et que l'entropie soit, dans un intervalle donné de T, d'autant plus considérable que la capacité calorifique du corps est plus grande), on constate néanmoins que ΔS (ΔS°) varie peu avec la température (dans l'exemple considéré la variation de la température de 1200° n'a eu pour effet qu'une variation de ΔS de 0,8 UE).

Entropies standard. Afin de rendre commensurables les entropies des corps (en vue de leur comparaison et de la détermination de la variation de l'entropie au cours des processus variés, dont les réactions chimiques), on a adopté la convention, tout comme pour les effets

thermiques, de les rapporter à des conditions déterminées. Le plus souvent les valeurs de S répondent à t = 25 °C et P = 1 atm ; les gaz sont d'ailleurs considérés comme parfaits, alors que pour les solutions (et pour les ions en solution) on choisit leur état à une concentration égale à un, tout en supposant que la solution jouit de propriétés d'une solution infiniment diluée. L'entropie répondant à ces conditions est désignée par S°_{298} et s'appelle *entropie standard* (voir *Tableau 6* et *Appendice I*). Concurrement avec les valeurs de

Tableau 6

Entropies standard S°_{298} (UE) de certains corps et ions

Corps	S°_{298}	Corps	S°_{298}
Ag^+ (s)	17,36	H^+ (s)	0
Ag_2CO_3 (cr)	40,0	H_2 (g)	31,195
CBr_4 (cr)	~ 56	H_2O (g)	45,106
CH_4 (g)	44,53	H_2O (l)	16,75
CO_3^{2-} (s)	—13,395	OH^- (s)	—2,60
C_2H_2 (g)	48,00	Pb (g)	41,889
C_6H_{12} (g), hexène-1	91,93	Pb (cr)	15,49
C_6H_{12} (g), cyclohexane	71,28	Pb (l)	17,14
C_6H_{14} (g), hexane-*n*	92,83	WCl_2 (cr)	~ 31,1
Cl^- (s)	13,51	WCl_4 (cr)	~ 49,4
Cl_2 (g)	53,293	WCl_6 (cr)	60,70
Cu (cr)	7,923	Zn (cr), β	9,95
Cu^{2+} (s)	—22,165	Zn^{2+} (s)	—26,434
F^- (s)	—3,35	Zr (g)	43,315
F_2 (g)	48,45		

S°_{298}, on fait également usage des grandeurs S°_T. Ces dernières s'appellent elles aussi entropies standard, mais les valeurs de l'entropie de hautes températures ne sont connues que pour un nombre de corps relativement peu élevé. Les valeurs négatives de S°_{298} de certains ions ne doivent pas embarrasser le lecteur ; cela ne signifie autre chose que leur entropie est inférieure à $(S^{\circ}_{298})_{H^+(s)}$, grandeur à peu près égale à zéro.

Bien que les entropies de divers corps varient dans de larges limites, comme il ressort du *Tableau 6* et de l'*Appendice I*, il est permis d'admettre en première approximation qu'il s'agit des quantités de deux chiffres. Sous ce rapport, évaluons approximativement l'échelle de w. Prenons l'hydrogène comme exemple. Conformément à l'équation (II.1), on a

$$w = e^{\frac{S}{k}} = 10^{\frac{31,195 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{1,987 \cdot 2,303}} \cong 10^{10^{25}}$$

Il faut bien avouer que cette quantité-là est difficilement imaginable.

2. Entropie et nature du corps

Ainsi que l'on l'a déjà constaté pour ΔH°_T (ΔH°_{298}), la différence des valeurs de S°_T (S°_{298}) ne traduit que la différence de propriétés des corps. C'est ce qui permet de mettre S° en rapport avec la nature du corps.

Une structure plus évoluée de la molécule a pour conséquence un accroissement d'entropie. Ainsi, $(S^\circ_{298})_O = 38{,}467$; $(S^\circ_{298})_{O_2} = 49{,}005$; $(S^\circ_{298})_{O_3} = 57{,}08$ UE ; si l'oxygène naissant ne permet que la translation des particules, les molécules d'oxygène sont déjà susceptibles d'exécuter tant le mouvement de translation que de rotation et d'oscillation, alors que les mouvements de rotation et d'oscillation des molécules angulaires d'ozone se voient diversifier ; il s'ensuit que $w_{O_3} > w_{O_2} > w_O$, et de ce fait $S_{O_3} > S_{O_2} > S_O$. D'une façon analogue, on a : $(S^\circ_{298})_{SO_3}$ (61,35) $>$ $(S^\circ_{298})_{SO_2}$ (59,29) $>$ $(S^\circ_{298})_{SO}$ (53,02). Cette conclusion se justifie pour des corps liquides et cristallins :

	WCl_2 (cr)	WCl_4 (cr)	WCl_6 (cr)
S°_{298}, UE	~31,1	~49,4	60,70

Plus dur est le corps, moins grande est son entropie. Si pour $T = 500$ K $S_{Pb} = 21{,}9$ UE (voir fig. 16), on a $S^\circ_W = 11{,}1$, S°_C (diamant) $= 2$ UE. Il en est de même pour les composés : si par exemple, $(S^\circ_{298})_{CBr_4} \cong 56$, on a $(S^\circ_{298})_{CBr_4} = 6{,}48$ UE.

Le diamant, corps élémentaire le plus dur, présente naturellement l'entropie la plus faible ($S^\circ_{298} = 0{,}566$ UE).

A l'état amorphe et vitriforme l'entropie est plus grande qu'à l'état cristallisé. Ainsi, S°_{298} pour $Na_2B_4O_7$ (cr) est égale à 45,3 et pour $Na_2B_4O_7$ (v) à 48,3 UE. Autre exemple : $(S^\circ_{298})_{Al(OH)_3(am)} = 19{,}8$, alors que $(S^\circ_{298})_{Al(OH)_3\,(cr)} = 16{,}75$ UE.

L'entropie est également sensible au degré de dispersité du corps. Par exemple, pour les cristaux de $Ni(OH)_2$ on a :

Taille, cm	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
S°_{298}, UE	19,10	19,2	19,5

Examinons maintenant quelques données relatives aux composés organiques.

Dans une série homologue quelconque S°_{298} croît d'une façon telle qu'à partir du quatrième ou cinquième terme de la série la valeur de cet accroissement devient pratiquement invariable :

n-C_nH_{2n+2} (g)	1		2		3		4		5		6		7
S°_{298}, UE	44,53		54,85		64,51		74,12		83,40		92,83		102,27
Δ		10,32		9,66		9,61		9,28		9,43		9,44	

L'augmentation de la multiplicité de la liaison entraîne une chute de S°_{298}. Ainsi, quand on passe d'un hydrocarbure homologue du méthane à celui de l'éthylène puis à celui de l'acétylène, S°_{298} se voit diminuer :

	n-C_4H_{10} (g)	1-C_4H_8 (g)	1-C_4H_6 (g)
S°_{298}, UE . .	74,12	73,02	69,51

C'est la mise en ordre de la structure qui se fait sentir lors du passage d'un composé à liaison simple, aux composés à double et triple liaison *.

On notera la chute brutale de S°_{298} lors du passage du pentyne-1 au spiropentane :

$CH \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$ (g)

H_2C CH_2
C
H_2C CH_2

	pentyne-1	spiropentane
S°_{298}.	78,82	67,45

C'est la rigidité de la structure du second corps qui en est responsable.

Pour la même raison, les cyclanes (cycloalcanes) possèdent une entropie moins importante que les alcènes à masse adéquate :

CH_2
H_2C CH_2
H_2C CH_2 (g)
CH_2

$CH_2 = CH - (CH_2)_3 - CH_3$ (g)

S°_{298}, UE	71,28	91,93

Entropie et loi périodique. Si la nature et la structure des composés se ressemblent, l'évolution de leurs entropies dans la série obéira à une certaine règle. En voici un exemple :

	F_2 (g)	Cl_2 (g)	Br_2 (g)	I_2 (g)
S°_{298}, UE	48,45	53,293	58,645	62,284

Les corps dissous possèdent, en règle générale, une entropie plus importante qu'à l'état pur, étant donné que les phénomènes de mise en désordre prédominent pendant la dissolution :

	$ZnCl_2$ (cr)	$ZnCl_2$ (s)
S°_{298}, UE	26,64	37,89

A considérer séparément un sous-groupe, on constate la croissance de l'entropie, mais non point du fait qu'elle est une fonction univo-

* Le léger décroissement de la masse moléculaire dans cette série est lui aussi responsable dans une certaine mesure de la chute de S°_{298}.

que de la masse. On s'en rendra facilement compte en envisageant l'allure que prend la variation d'entropie d'un élément à l'autre, éléments appartenant à une même période. Ainsi, bien que dans la série Na — Ar la masse atomique aille croissant, S°_{298} subit une variation à allure irrégulière (fig. 17). Le passage du sodium tendre au silicium dur est accompagné d'un décroissement de l'entropie; ensuite, elle accuse une légère augmentation pour atteindre en fin de la période une valeur très élevée, ayant pour cause le caractère gazeux du chlore et de l'argon. Malgré l'augmentation de la masse atomique dans la série Li — Be — B — C, S°_{298} se voit diminuer à cause de l'accroissement de la dureté.

Autre exemple: $(S^{\circ}_{298})_{Rb}$ (18,22 UE) constitue presque le double de $(S^{\circ}_{298})_{Ag}$ (10,17 UE), bien que l'atome-gramme du premier élément soit de 20 % plus léger que celui du second.

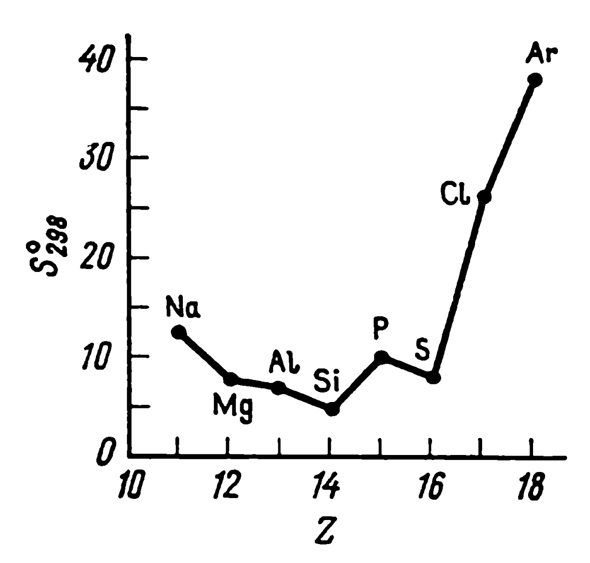


Fig. 17. Relation entre l'entropie standard S°_{298} (UE) et le numéro atomique Z des éléments pour les éléments de la troisième période

Le tableau sera plus complet si l'on analyse l'allure de la variation d'entropie pour l'ensemble de groupes de corps similaires dans tout le système périodique. Une dépendance de ce genre, à l'image d'un groupe de composés, est représentée par la figure 18. Les composés liquides et gazeux n'y figurent point, car ces composés (gazeux surtout) ont des valeurs de S qui dérogent à la règle générale; dans ce cas encore l'entropie se montre tributaire de l'état d'agrégation du corps. En plus, le graphique présente les entropies des équivalents-grammes, au lieu de celles des moles, ce qui supprime quasi totalement l'influence qu'exerce sur la valeur de S°_{298} l'augmentation du nombre d'atomes dans la molécule du composé (par exemple, son accroissement dans la série $RbCl$ — $SrCl_2$ — YCl_3 — — $ZrCl_4$ — . . .). La périodicité des grandeurs $\frac{S^{\circ}_{298}}{n}$ serait plus nette si nous disposions des valeurs de l'entropie pour les composés dans lesquels les éléments qui les constituent auraient les degrés d'oxydation adéquats (voir, par exemple, dans la figure 18, les positions des points correspondant à $FeCl_2$, $FeCl_3$, $TlCl$, $AuCl_3$).

Quelques relations à noter. Si l'on considère deux séries de corps semblables, on constatera que l'entropie évolue parallèlement dans celles-ci. Ce parallélisme se traduit fréquemment par une relation

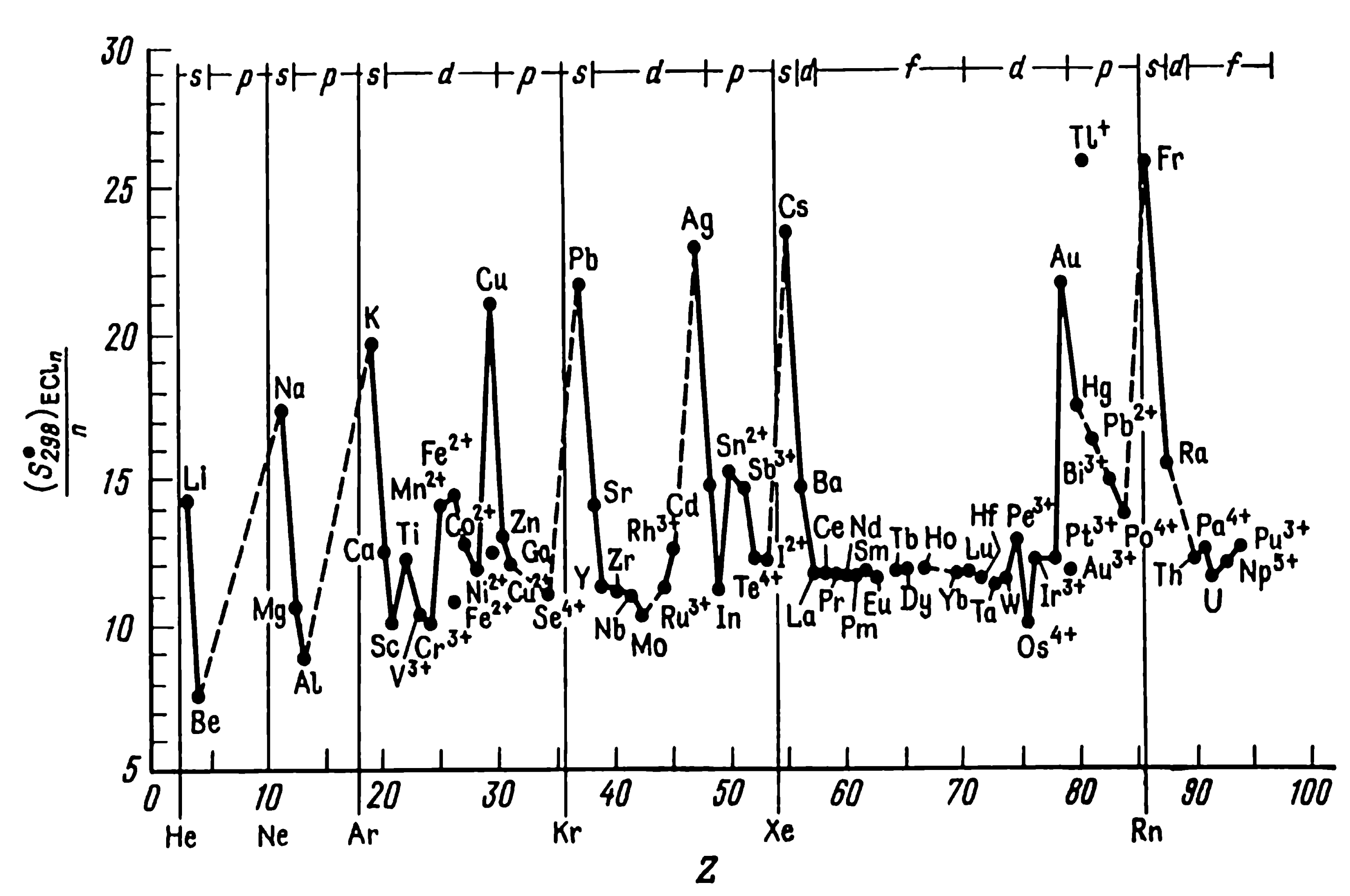


Fig. 18. Relation entre l'entropie standard S°_{298}/n (cal/Eq-g·degré) des chlorures cristallins et le numéro atomique de l'élément Z

linéaire approximative

$$S_{\text{II}} \cong AS_{\text{I}} + \text{B} \qquad \text{(II.2)}$$

qui est analogue à (II.5). La figure 19 illustre cette relation par deux exemples. La confrontation, dans une série de corps similaires, de la

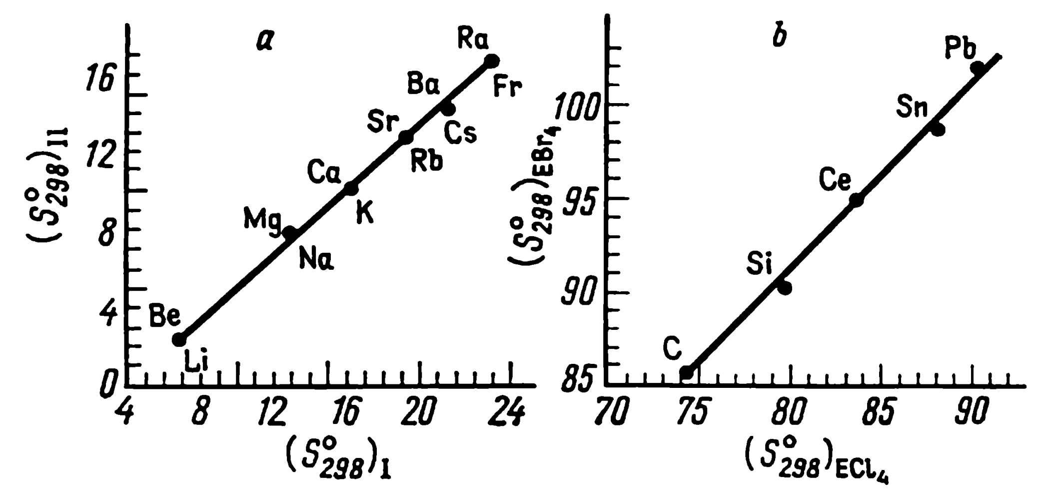


Fig. 19. Relation entre les entropies standard S°_{298} (UE):
a — des éléments appartenant aux sous-groupes du lithium (I) et du béryllium (II);
b — des tétrachlorures et des tétrabromures des éléments appartenant au sous-groupe du carbone

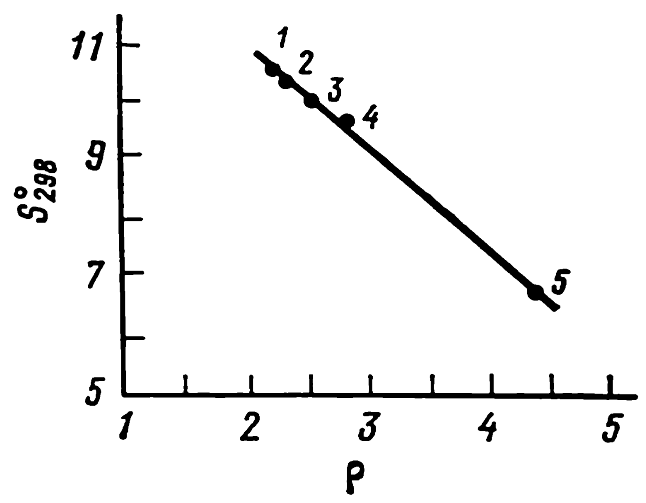


Fig. 20. Relation entre la densité ρ (g/cm³) et l'entropie standard S°_{298} (UE) pour différentes variétés allotropiques du dioxyde de silicium:
1 — α-tridymite; 2 — α-cristobalite; 3 — α-quartz; 4 — coésite; 5 — α-stishovite

caractéristique considérée avec d'autres caractéristiques desdits corps peut elle aussi être payante. Dans certains cas, la relation qui en découle se traduit également par une dépendance linéaire (voir fig. 20, par exemple).

3. Variation de l'entropie

Selon (II.1), quand un corps passe de l'état initial à l'état final, la variation de l'entropie molaire se traduit par l'équation

$$\Delta S = S_{fin} - S_{in} = R \ln \frac{w_{fin}}{w_{in}}.$$

Envisageons à titre d'exemple la fusion des cristaux. Autant que l'on sache, si les particules composant les cristaux sont disposées d'une façon bien déterminée (à savoir aux nœuds du réseau cristallin), elles le sont moins au sein d'un liquide (c'est ce qu'on appelle ordre à courte distance). On en déduit que $w^l > w^{cr}$. De ce fait, au cours d'un processus de cristallisation

$$H_2O\ (cr,\ P = 1\ atm,\ T = 273{,}16\ K) = H_2O\ (l,\ P = 1\ atm,\ T = 273{,}16\ K)$$

il y a augmentation d'entropie d'une quantité

$$S^l - S^{cr} = R \ln \frac{w^l}{w^{cr}},$$

autrement dit,

$$S^l - S^{cr} = \Delta S_f > 0.$$

De toute évidence,

$$S^{cr} - S^l = \Delta S_{crist} < 0.$$

On notera d'ailleurs que ΔS_{crist} et ΔS_f, tout en étant de signes opposés, sont égales en valeur.

D'une façon analogue, on a $w^g > w^l$, De ce fait, au cours d'un processus de vaporisation

$$H_2O\ (l,\ P = 1\ atm,\ T = 373{,}16\ K) = H_2O\ (g,\ P = 1\ atm,\ T = 373{,}16\ K)$$

il y a augmentation d'entropie molaire d'une quantité

$$S^g - S^l = R \ln \frac{w^g}{w^l},$$

autrement dit,

$$S^g - S^l = \Delta S_{vap} > 0.$$

De toute évidence,

$$S^l - S^g = \Delta S_{condens} < 0.$$

Etant donné que la différence entre w^g et w^l est plus grande qu'entre w^l et w^{cr}, on a

$$\Delta S_{vap} \gg \Delta S_f.$$

On arrivera à la même conclusion si l'on s'adresse de nouveau à la figure 16 : la différence entre les entropies correspondant aux points *d*

et *c* est plus importante que celle des entropies correspondant aux points *b* et *a*.

Les deux exemples précités ont trait aux transitions de phase (cristallisation-fusion, vaporisation-condensation, sublimation-désublimation, transformations polymorphes). Or, ces phénomènes sont caractérisés par le fait que les deux phases peuvent coexister, c.-à-d. être en équilibre. Il s'ensuit qu'en pratiquant une faible modification de la température et (ou) de la pression, quelque minime qu'elle soit, on peut réaliser un déplacement voulu de l'équilibre. C'est ainsi qu'un faible apport de chaleur à un système constitué par de l'eau en ébullition et de la vapeur saturante sèche entraîne un déplacement de l'équilibre établi lors du processus de vaporisation dans un sens, alors qu'une faible compression le fera dans le sens opposé.

Les valeurs de $\Delta S_{\text{tr. ph.}}$ varient dans des limites assez étendues, allant de chiffres peu élevés (de l'ordre de 0,1 UE), caractéristiques du passage des corps de l'état amorphe à l'état cristallisé, jusqu'à des dizaines d'unités (cas de la sublimation) ; il est d'ailleurs évident que

$$\Delta S_{\text{subl}} > \Delta S_{\text{vap}} \gg \Delta S_f > \Delta S_{\text{cr. vap}} \cong \Delta S_{\text{am}\to\text{cr}}$$

Les chiffres présentés ci-après donnent une idée de l'ordre de grandeur des valeurs de $\Delta S_{\text{tr. ph.}}$ pour divers processus.

B (cr) = B (am)	0,16
C (diamant) = C (graphite) . . .	0,816
H_2O (cr) = H_2O (l)	~ 5,25
HNO_3 (l) = HNO_3 (g)	26,59
N_2O_5 (cr) = N_2O_5 (g)	42,4
$AgNO_3$ (cr) = $AgNO_3$ (s)	18,86

Il convient de souligner qu'en cas général l'entropie standard de la transition de phase $(\Delta S^\circ_{298})_{\text{tr. th.}}$ est différente de $\Delta S_{\text{tr. th.}}$. Plus grand sera l'écart de $T_{\text{tr. th.}}$ à 298,15 K, et plus important sera la différence sus-indiquée. Si, par exemple, on a pour H_2O $(\Delta S^\circ_{298})_{\text{vap}} = 28{,}36$ UE et $(\Delta S_{393})_{\text{vap}} = 26{,}04$ UE, on aura pour le cuivre $(\Delta S^\circ_{298})_{\text{subl}} = 31{,}82$ UE, alors que $(\Delta S_{2848})_{\text{subl}} > 75$ UE.

La variation d'entropie dans les réactions chimiques est calculée d'une façon analogue, c'est ainsi que pour le processus

$$a\text{A} + b\text{B} + \ldots = d\text{D} + e\text{E} + \ldots \qquad \text{(VI)}$$

on a

$$\Delta S = (dS_{\text{D}} + eS_{\text{E}} + \ldots) - (aS_{\text{A}} + bS_{\text{B}} + \ldots), \qquad \text{(II.3)}$$

les entropies de tous les corps, mises en jeu dans l'équation, étant celles qui correspondent aux conditions de déroulement de la réaction. De cette manière, le calcul de ΔS s'effectue par le procédé analogue à celui qui a été mis en œuvre pour le calcul de ΔH selon le principe de Hess. On pourrait croire qu'il faut engager ici, comme le veut ce principe, la somme algébrique des entropies de formation ΔS

de tous les réactifs, mais il est évident que la quantité

$$[d\,(\Delta S_{\text{form}})_D + e\,(\Delta S_{\text{form}})_E + \ldots] -$$

$$- [a\,(\Delta S_{\text{form}})_A + b\,(\Delta S_{\text{form}})_B + \ldots]$$

sera égale à ΔS (II.3). De ce fait, on aura notamment pour la réaction

$$\text{C (graphite)} + \text{CO}_2\text{ (g)} = 2\text{CO (g)} \qquad \text{(VII)}$$

$$\Delta S = 2S_{\text{CO}} - (S_{\text{C}} + S_{\text{CO}_2})$$

et en particulier, pour $T = 1500$ K

$$\Delta S_{1500} = 2 \cdot 59{,}5 - (8{,}0 + 69{,}8) = 41{,}2 \text{ UE.}$$

Variation d'entropie et loi périodique. Le recours à la loi périodique de Mendéléev permet de faire un tableau général de la variation

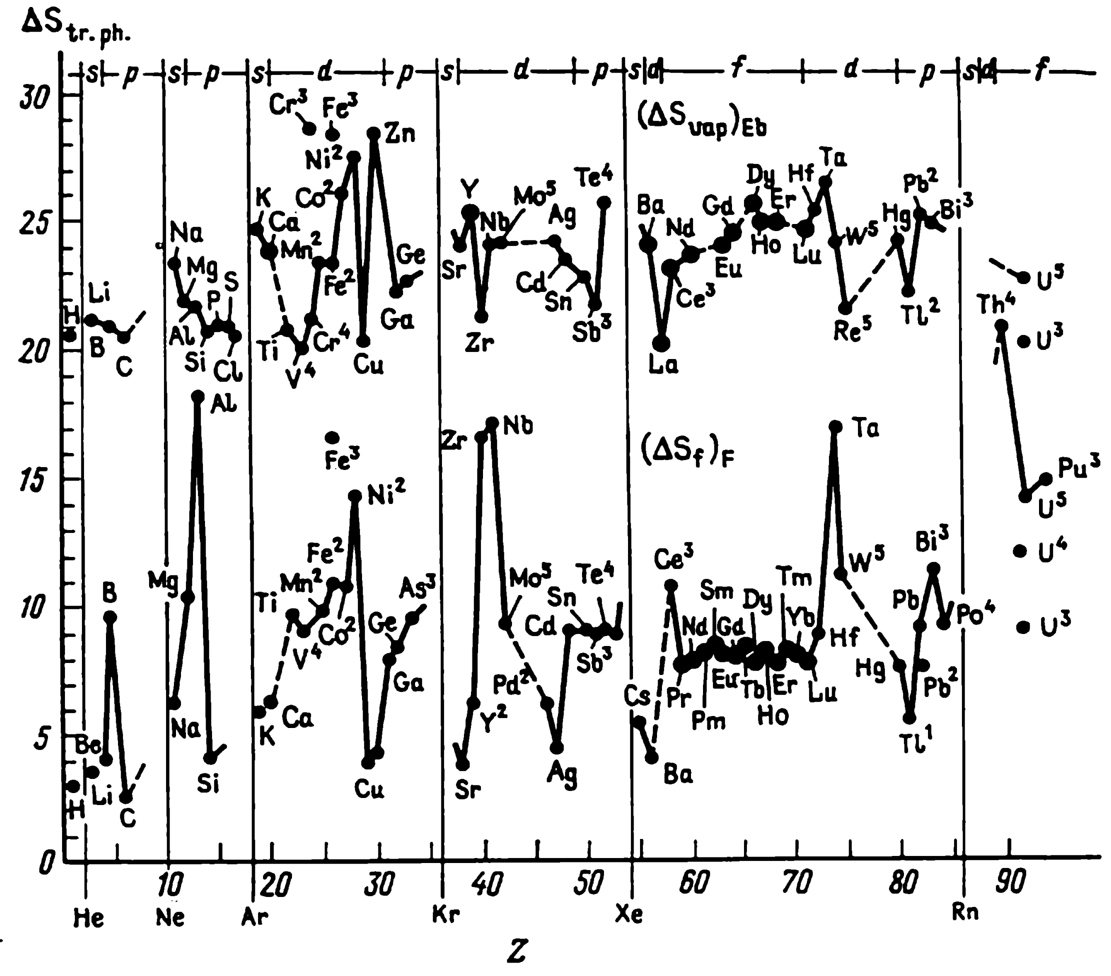


Fig. 21. Dépendance de $(\Delta S_f)_F$ et de $(\Delta S_{\text{var}})_{Eb}$ (UE) des chlorures ECl_n vis-à-vis du numéro atomique Z de l'élément

d'entropie intervenant lors des transitions de phase ($\Delta S_{\text{tr.ph}}$). La figure 21 en donne un exemple pour $P = 1$ atm. Si ΔS_f révèle une

nette périodicité, pour ΔS_{vap} la périodicité est moins visible. En effet, si la variation de ΔS_f pour les chlorures embrasse une plage de valeurs s'échelonnant de 3 à 21 UE environ, l'amplitude des variations de ΔS_{vap} pour les mêmes corps est comprise à peu près entre 20 et 27 UE seulement. En ce qui concerne la variation d'entropie au cours d'une réaction chimique ($\Delta S_{r.\ ch.}$), cette grandeur n'est pas une fonction périodique du numéro atomique de l'élément.

Ainsi, bien que pour la réaction

$$E\ (cr) + {}^1/_2\ Cl_2\ (g) = 1/nECl_n\ (cr)$$

$$\Delta S = 1/nS_{ECl_n} - S_E - {}^1/_2 S_{Cl_2},$$

les grandeurs $1/nS_{ECl_n}$ et S_E ne soient pas identiques pour E différents, la différence entre celles-ci varie très peu en comparaison de la variation de ${}^1/_2 S_{Cl_2}$ d'un élément à un autre. Pour cette raison, ΔS est en première approximation égale à $-{}^1/_2\ S_{Cl_2}$. Les valeurs de ΔS sont particulièrement proches s'il s'agit des analogues d'un même sous-groupe, comme c'est le cas de ΔS dans les réactions

$$EO\ (cr) + CO_2\ (g) = ECO_3\ (cr)$$

où elles sont voisines pour tous les éléments bivalents et presque identiques pour les éléments appartenant au sous-groupe du béryllium.

Les données représentées par la figure 19 témoignent de l'existence d'une *similitude quantitative* entre les allures de l'entropie dans certaines séries des corps analogues.

4. Facteur entropique et facteur enthalpique du processus

Si la grandeur ΔH traduit essentiellement l'influence réciproque des atomes formant une molécule et la tendance des particules à l'union pour donner des combinaisons plus grosses, c.-à-d. leur aptitude à l'agrégation, la grandeur ΔS traduit une tendance contraire, celle à l'orientation désordonnée des particules, à leur désagrégation. Le système n'entre dans un état à énergie minimale que si $\Delta S = 0$; dans le cas où $\Delta H = 0$ l'état du système sera le plus désordonné.

D'une part, quand les particules d'un corps tendent à l'énergie minimale, elles cherchent à entrer en contact l'une de l'autre, à interagir pour donner des ensembles robustes, tout en occupant un volume minimal; d'autre part, l'agitation thermique éloigne les particules l'une de l'autre en les distribuant dans un volume aussi grand que possible (ce qui aboutit notamment à l'égalisation des concentrations pendant la dissolution). Bref, le comportement des réactifs ressemble à celui des particules de l'air; ces dernières ne tombent pas sur la terre ni s'envolent. Chacune de ces tendances contraires, exprimées par les quantités ΔH et ΔS, est influencée par la nature du corps et

les conditions dans lesquelles s'effectue le processus (température, pression, proportions des réactifs, etc.).

Afin de pouvoir comparer quantitativement ces facteurs antagonistes, il est indispensable de traduire en unités identiques les quantités qui les représentent. On peut y parvenir de deux façons: soit en divisant ΔH par T, soit en multipliant ΔS par T (tout en prenant soin d'exprimer préalablement ΔH en cal/mole ou ΔS en kcal/degré·mole). Nous porterons notre choix sur la seconde variante, car les deux facteurs constituant la quantité $T\Delta S$ expriment la tendance au désordre.

Examinons le cas où les deux tendances sont égales, c.-à-d. que les facteurs enthalpique (ΔH) et entropique ($T\Delta S$) compensent l'un l'autre. L'égalité traduisant l'« équilibre »

$$\Delta H = T\Delta S, \tag{II.4}$$

est universelle. Elle s'étend à l'équilibre entre un liquide en ébullition et sa vapeur saturante (notamment l'eau à $t = 100$ °C et $P = 1$ atm), à l'équilibre entre des cristaux en fusion et un liquide en cours de solidification (dont le type est le benzène à $t = 5{,}6$ °C et $P = 1$ atm), aussi bien qu'aux autres transitions de phase de corps individuels (sublimation, transformations polymorphes). Cette égalité se justifie également pour les transitions de phase dans lesquelles interviennent les solutions, telles que l'équilibre entre une solution saturée et des cristaux du soluté (cas d'un sucre et de sa solution aqueuse contenant à 20 °C 200 g de $C_6H_{12}O_6$ par 100 g de H_2O). Quand il s'agit d'une réaction chimique, cette égalité traduit l'équilibre entre les corps de départ et les produits de la réaction [tel que l'on observe, dans la réaction (I), entre CO_2 et H_2, d'une part, CO et H_2O, d'autre part].

En d'autres termes, l'équation (II.4), tout en étant une condition de l'équilibre, traduit un état d'un système donné, dans lequel les vitesses des processus opposés qui y interviennent (tels que les vitesses d'évaporation et de condensation, les vitesses des réactions chimiques directe et inverse) deviennent égales.

Notons incidemment que l'égalité (II.4) offre la possibilité de calculer la variation d'entropie pour un processus équilibré donné, à partir des grandeurs directement mesurables, car cette égalité signifie que

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T},$$

c.-à-d. qu'en divisant la chaleur du processus par la température absolue, nous obtenons la quantité recherchée. C'est ainsi qu'en nous retournant à la figure 16, nous pourrions dire que le tronçon *ab* est égal au rapport de la chaleur de fusion à la température de fusion du plomb, et le tronçon *cd*, au rapport de la chaleur de vaporisation de celui-ci à la température d'ébullition. Il ressort notamment

de l'équation (II.4) que

$$T_f = \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f}.$$

De ce fait, ceux des polymères qui ne renferment pas de chaînes souples doivent avoir des « points de fusion » élevés, car ils cumulent une interaction des chaînes considérable (ΔH_f élevées) et une faible flexibilité des chaînes (ΔS_f peu élevées).

Nous continuerons d'étudier dans la suite les questions abordées dans ce paragraphe, mais maintenant nous allons prendre connaissance d'une nouvelle grandeur qui joue un rôle important.

CHAPITRE III

ÉNERGIE DE GIBBS

1. Critère du sens de déroulement d'un processus

Le principe de la tendance au minimum d'énergie potentielle joue un rôle important en mécanique. La tendance du corps au déplacement du haut en bas est déterminée par la différence des niveaux qu'il occupe à la position initiale et à la position finale, quelle que soit la trajectoire de la chute. Le mouvement s'arrête lorsque le potentiel de gravitation atteint son minimum. Le décroissement du potentiel de gravitation (rapporté à l'unité de masse) est égal au travail fourni par la chute du corps, dont la quantité ne dépend pas de la voie de déplacement.

Les réactions chimiques ont aussi leur potentiel à elles. De même que le potentiel mécanique (de gravitation), il décroît durant les processus spontanés. L'épuisement de la force motrice de l'interaction s'accomplit quand le minimum de ce potentiel est atteint. Etant donné que nous sommes convenus d'envisager les processus sous P, T = const, il y a intérêt à réserver au potentiel, qui est la force motrice des réactions chimiques, l'appellation de *potentiel isobare-isotherme* ou *potentiel isobare* tout court. On le désigne par la lettre G en l'honneur du savant américain Gibbs à qui l'on doit des travaux traitant de cette question. Pour cette même raison, la grandeur en question est communément appelée *énergie de Gibbs*. Dans la suite nous ferons usage de ce dernier terme *. Le décroissement de ce potentiel ne dépend pas non plus de la voie du processus, notamment de sa « trajectoire chimique »; il est égal au travail maximal

* On trouve parfois dans la littérature des termes-synonymes: enthalpie libre, énergie libre sous pression constante, fonction (potentiel) de Gibbs. Concurremment avec G, on emploie aussi parfois d'autres symboles, notamment Z.

fourni par la réaction, déduction faite du travail de la résistance opposée à la pression extérieure (voir p. 11):

$$-\Delta G = A'_{\max}, \qquad \text{(II.5)}$$

et il représente le travail effectué pour passer de l'état donné à l'état équilibré.

La condition déterminant la *possibilité de réaliser en principe une réaction*, c.-à-d. la possibilité de déroulement de la réaction en sens direct sans qu'un travail y soit engagé, est traduite par l'inégalité

$$\Delta G_{P,T} < 0. \qquad \text{(II.6)}$$

Plus prononcée est l'affinité chimique des réactifs, autrement dit plus éloigné de l'état équilibré est l'ensemble des corps considérés (pour les réactions chimiquement réversibles), plus accentuée sera la tendance à la réalisation de la réaction et plus fort sera le décroissement de G.

Si la réaction considérée est réalisable en sens direct, elle ne sera pas possible en sens inverse pour P et T données, car pour la réaction inverse on a en l'occurrence

$$\Delta G_{P,T} > 0. \qquad \text{(II.7)}$$

Cette inégalité fait office d'indicateur de l'*impossibilité de principe* en ce qui concerne la réalisation d'une réaction.

Toute réaction ne peut s'effectuer spontanément que dans le sens conduisant le système à l'état d'équilibre. Si un équilibre chimique vrai s'est établi dans un système, il n'y aura aucune nouvelle variation de l'énergie de Gibbs, c.-à-d.

$$\Delta G_{P,T} = 0 \quad (dG_{P,T} = 0). \qquad \text{(II.8)}$$

Nous avons donc trouvé le critère de déroulement de toute réaction: *le décroissement de G*, c.-à-d. $-\Delta G$, *traduit le degré d'affinité chimique*. Il s'ensuit que pour un ensemble de corps mis en présence d'une température et d'une pression (concentration) données la valeur de $\Delta G_{P,T}$ (dans la suite l'indice P, T sera omis) fera office de degré d'affinité chimique. C'est la force motrice de la réaction. Plus faible est ΔG, plus le système est éloigné de l'état d'équilibre chimique et plus il est apte à la réaction.

La figure 22 illustre schématiquement ce qui précède. La composition du mélange réactionnel est portée sur l'axe des abscisses; l'ordonnée de gauche représente les corps entrant en réaction; celle de droite, les corps qui en résultent. Plus les points sont proches de la première d'entre elles, plus le mélange de réactifs contient de corps de départ (ainsi, le point A correspond à un mélange réactionnel contenant à peu près 80 % de corps de départ et 20 % de produits de la réaction). L'énergie de Gibbs est portée vers le haut. Les points A et B en donnent les valeurs pour les corps de départ et les produits de la réaction respectivement. La figure 22*a* traduit la possibilité

de principe d'une conversion complète des corps de départ en produits de la réaction, la figure 22*b* exprime l'impossibilité de l'interaction des corps initiaux (la réaction inverse est, seule, concevable), la figure 22*c*, qui reprend l'idée de la figure 15, interprète la possibilité de réaliser les conversions dans les deux sens. La courbe *AdceB* tracée dans la figure 22*c* caractérise la dépendance de *G* vis-à-vis de la composition du mélange.

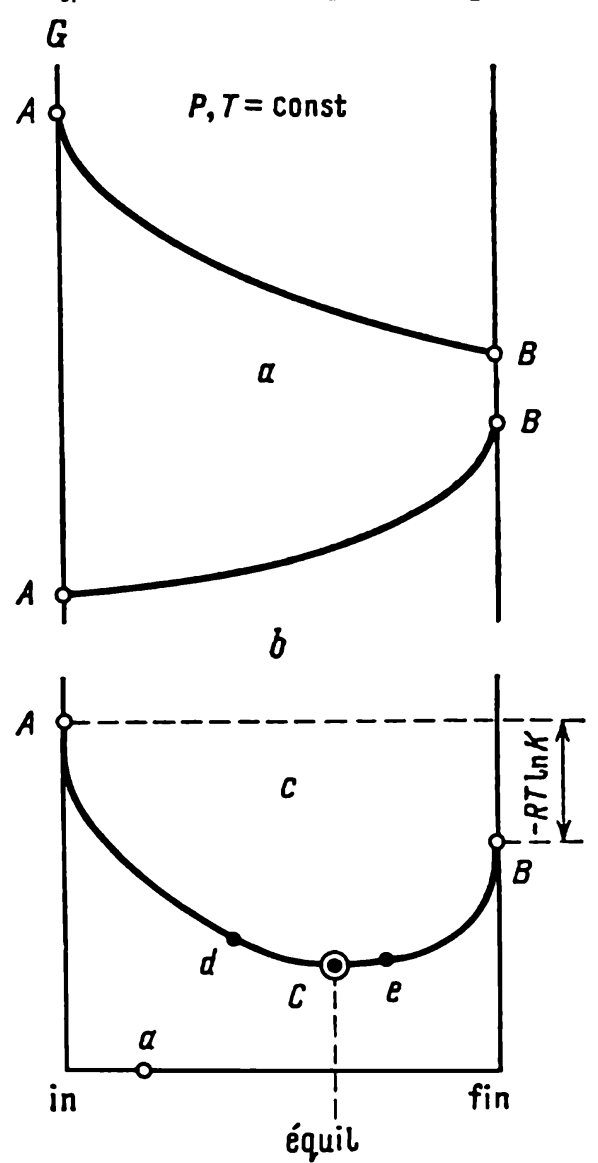


Fig. 22. Variation de l'énergie de Gibbs *G* à mesure du déroulement du processus (schéma) :
a — le processus est possible ; *b* — le processus est impossible ; *c* — le processus est réalisable dans les deux sens

L'allure de la courbe *AB* est fonction de la nature du phénomène ; elle dépend également de l'ambiance dans laquelle s'effectue la réaction, c.-à-d. de la température et de la pression. Pour un processus donné, à *P* et *T* invariables, elle est fixe. En conformité avec la condition (II.8), le point *C* représente l'équilibre, et son abscisse, la composition équilibrée. Plus la valeur de G_A s'écarte de celle de G_B, plus le point d'équilibre sera proche de l'une des limites du diagramme. Le rapprochement de G_A et G_B déplace le point d'équilibre vers le milieu du diagramme. A tout état représenté par un point situé à gauche de *C* (c.-à-d. pour les mélanges plus riches en corps de départ comparativement au mélange équilibré) ou à droite de *C* (cas des mélanges plus riches en produits de la réaction par rapport au mélange équilibré), notamment aux points *d* et *e*, le système est apte à la réaction, car la sortie de ces états, autrement dit le déplacement suivant la courbe à droite de *d* ou à gauche de *e* (mais pas plus loin que *c'*) ira de pair avec un décroissement de *G*, ce qui répond à la condition (II.6) permettant la réalisation du processus.

Pour calculer la valeur de ΔG d'une réaction, on peut utiliser un procédé analogue à celui pratiqué pour le calcul de ΔH (p. 17) et ΔS (p. 53) d'une réaction. C'est ainsi que pour la réaction (VI), à P et T données, on obtient, par analogie avec (I.13) et (II.3):

$$\Delta G = [d\,(\Delta G_{form})_D + e\,(\Delta G_{form})_E + \ldots] - \\ -[a\,(\Delta G_{form})_A + b\,(\Delta G_{form})_B + \ldots], \quad (II.9)$$

Il est à noter que, de même qu'en cas de ΔH_{form}, les valeurs de ΔG_{form} des corps simples sont admises nulles. Si l'on étendait, par exemple, (II.9) au phénomène de passage d'un corps de l'état amorphe à l'état cristallisé, on obtiendrait $\Delta G < 0$ (notamment, pour SiO_2, à peu près —6 kcal/mole). Ce résultat traduit la réactivité plus forte du corps à l'état amorphe par rapport à l'état cristallisé.

Dans la suite nous aurons plus d'une fois la preuve de la justesse des résultats fournis par l'analyse des processus basée sur la détermination du signe de la grandeur ΔG. Il importe tout de même de souligner dès à présent, une fois de plus, que les pronostics ne dépendent absolument pas du mécanisme de la réaction, ni de la voie par laquelle la réaction se déroule de fait, étant donné que la grandeur ΔG est égale à la différence entre les valeurs de G des produits de la réaction et des corps initiaux, c.-à-d. que, pareillement à ΔH (et ΔS), cette grandeur ne dépend pas de la voie de la réaction. Toutefois, cela signifie en même temps qu'à partir de ΔG on ne saura obtenir aucune information sur le processus proprement dit, et en particulier sur sa vitesse qui, justement, est fortement tributaire de la voie de la réaction. Il faut donc faire appel à des études spéciales pour élucider ces questions. Elles seront examinées plus loin (*Partie III*). Nous nous bornons ici à mentionner que l'on peut bien établir la possibilité de réaliser en principe une réaction, mais de là à la réalisation pratique, il s'en faut souvent de beaucoup; contrairement à (II.6), ils ne sont pas rares les cas où la réaction ne se prête pas à la réalisation. Un système apte à la réaction peut se trouver à l'état d'un équilibre freiné.

Les obstacles qui s'opposent à une réaction éventuelle sont également responsables de l'existence de nombre de corps, pour la composition desquels $\Delta G < 0$ (c.-à-d. que pour la formation de ceux-ci $\Delta G > 0$); ils n'en sont pas moins susceptibles d'exister pendant un temps illimité. Le premier phénomène est représenté par les réactions de combustion de divers composés organiques: bien que pour toutes ces réactions $\Delta G \ll 0$ même à la température ambiante, les corps ne brûlent qu'à une température élevée. Les hydrocarbures acétyléniques illustrent le second cas où $\Delta G \gg 0$: ils sont sujets à la décomposition en carbone et hydrogène et leur instabilité va croissant avec l'augmentation de la masse moléculaire, mais ce n'est qu'à une température élevée que la vitesse de leur décomposition devient percepti-

ble. Ce qui précède permet de tirer une conclusion importante pour le chimiste : si, pour la formation d'un corps quelconque à partir de corps élémentaires, $\Delta G > 0$, il ne pourra être obtenu que par voie indirecte. En effet, tous les oxydes de chlore, ainsi que tous les oxydes d'azote (hormis NO) et nombre d'autres composés (notamment B_2H_6, SiH_4, H_2Te) ne peuvent être obtenus par synthèse directe.

La grandeur ΔG est liée aux grandeurs ΔH et ΔS par une relation importante

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \tag{II.10}$$

à laquelle répond l'équation

$$G \equiv H - TS, \tag{II.11}$$

qui est la définition de la fonction de G.

Effectivement, en appliquant (II.11) à tous les corps intervenant dans la réaction considérée à P, T = const, on obtient (II.10).

Conformément à (II.10), l'unité de mesure pour la grandeur ΔG exprimant l'« aptitude au travail » de l'ensemble des réactifs est la même que pour la grandeur ΔH qui traduit leur « capacité thermique », c.-à-d. la kilocalorie.

2. Facteurs enthalpique et entropique et le sens de déroulement d'un processus

Il ressort de la relation (II.10), en conformité avec l'inégalité (II.6), que la tendance à la réaction est d'autant plus marquée que ΔH est plus négative et ΔS plus positive et que les réactions dans lesquelles $\Delta H > 0$ et $\Delta S < 0$ sont en principe impossibles ($\Delta G > 0$), c.-à-d. qu'elles ne sont concevables que dans le sens contraire. Par contre, si $\Delta H < 0$ et $\Delta S > 0$, elles sont réalisables. De cette manière, les signes opposés de ΔH et ΔS traduisent la possibilité de déroulement de la réaction dans les deux sens (à condition que ΔH et $T\Delta S$ soient commensurables) ; il est évident que si ΔH et ΔS ont un même signe, la réaction ne pourra s'effectuer que dans un sens.

Ce qui vient d'être exposé est illustré sous une forme schématique par la figure 23. La partie supérieure du champ du dessin représente le domaine des réactions interdites, la partie inférieure, celui des réactions permises. Dans la figure 22 les mêmes résultats ont été présentés sous la forme de diagrammes d'une analyse physico-chimique, dans les coordonnées propriété-composition.

Dans les cas extrêmes où $\Delta S = 0$ ou $\Delta H = 0$, une condition indispensable à la réalisation des réactions sera remplie, lorsque les inégalités $\Delta H < 0$ et $\Delta S > 0$ sont respectivement valables ; en d'autres termes, les processus isentropiques ne peuvent être qu'exothermiques, alors que les processus isenthalpiques doivent toujours

donner lieu à un accroissement d'entropie. (Il est évident que tout processus intervenant à $T \to 0$ K sera exothermique.)

On en déduit que le signe et la valeur de ΔG sont déterminés par la compétition des facteurs enthalpique (ΔH) et entropique ($T\Delta S$). En outre, on comprend aisément que le rôle de ce dernier est, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant plus important que la température est plus haute. Cette conclusion peut être interprétée ainsi : la première grandeur représente la tendance à l'ordre (décroissement d'énergie résultant de l'agrégation), et la seconde, la tendance au désordre (accroissement d'entropie résultant de la désagrégation). L'unité et la lutte de ces contraires trouve donc son issue, conformément à (II.10), dans la grandeur ΔG, qui, prenant naissance de ces tendances antagonistes, est en quelque sorte leur résultante. Pour cette raison, le critère de l'équilibre (pour le déroulement des réactions réversibles) n'est autre que l'égalité $\Delta H = T\Delta S$, c.-à-d. (II.8).

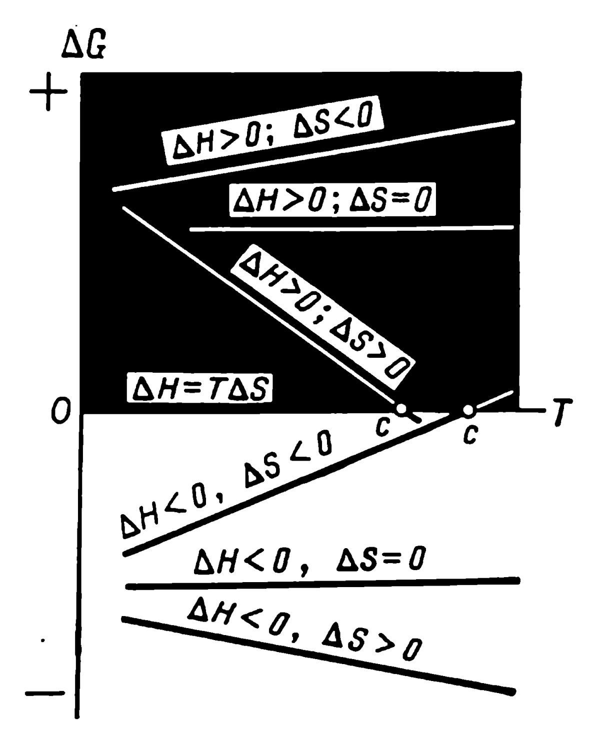


Fig. 23. Diverses variantes de la corrélation entre les grandeurs ΔH, ΔS et ΔG dans le graphique $\Delta G = f(T)$, les points c correspondant à l'état d'équilibre (schéma)

Le passage de la valeur de ΔG par le zéro tient sous sa dépendance le déroulement des réactions réversibles. Ainsi, quoique l'hydrogène ne se dissocie pas à une basse température, c.-à-d. que l'équilibre de la réaction

$$H_2\,(g) = 2H\,(g)$$

soit déplacé pratiquement à fond dans un sens, mais, en conformité avec l'équation

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \cong 104{,}20 - 0{,}02359\ T,$$

à $T \cong 4400$ K, une élévation ou une baisse de température déplace l'équilibre dans le sens correspondant.

Nous avons déjà signalé qu'en première approximation on peut négliger l'influence qu'exerce la température sur ΔH et sur ΔS. Il en résulte que les variations de ΔH et ΔS sont souvent peu élevées en comparaison de la variation de T, c.-à-d. que l'on peut considérer (II.10) comme l'équation d'une droite dont l'inclinaison sera déterminée par le signe de ΔS.

Il importe aussi qu'à l'invariabilité de l'état d'agrégation des réactifs l'équation (II.10) peut se justifier également dans un inter-

valle de températures relativement étendu : premièrement, dans les cas où l'on ne saurait négliger la variation de ΔH et ΔS en fonction de T, il faudra prendre en considération que les signes de $d\,(\Delta H)/dT$ et de $d\,(\Delta S)/dT$ sont contraires ; deuxièmement, la première de ces grandeurs est inférieure de T fois à la seconde. Il en résulte que la variation de ΔH et ΔS en fonction de T influe peu sur la valeur de ΔG, d'une façon de beaucoup plus faible que la variation de T.

Selon (II.10), le rôle du facteur entropique est d'autant plus considérable que la valeur absolue de ΔS est plus grande. C'est ce qu'illustre la figure 24. Il en ressort en particulier que ΔS_{IV} et ΔS_{VI} sont

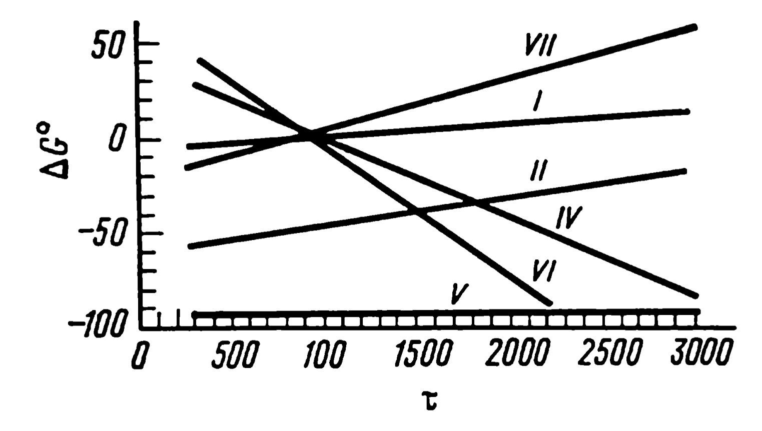


Fig. 24. Relation entre ΔG° (kcal-mole) de certaines réactions et la température T (K)

$$Co\ (g) + H_2O\ (g) = CO_2\ (g) + H_2\ (g) \qquad \text{(I)}$$

$$H_2\ (g) + {}^{1}/{}_{2}O_2\ (g) = H_2O\ (l) \qquad \text{(II)}$$

$$C\ (\text{graphite}) + CO_2\ (g) = 2CO\ (g) \qquad \text{(IV)}$$

$$C\ (\text{graphite}) + O_2\ (g) = CO_2\ (g) \qquad \text{(V)}$$

$$CH_4\ (g) + CO_2\ (g) = 2CO\ (g) + 2H_2\ (g) \qquad \text{(VI)}$$

$$C\ (\text{graphite}) + 2H_2\ (g) = CH_4\ (g) \qquad \text{(VII)}$$

positives avec $\Delta S_{VI} > \Delta S_{IV}$, que ΔS_{II} et ΔS_{VII} sont négatives avec $|\Delta S_{VII}| > |\Delta S_{II}|$, que $\Delta S_{I} \cong 0$, alors que $\Delta S_{V} = 0$; qu'aux températures suffisamment élevées dans les réactions (I), (II) et (VII) doivent se former les corps figurant dans la partie de gauche de l'égalité ; dans les réactions (IV) et (VI), les corps figurant dans la partie de droite de l'égalité ; en ce qui concerne la réaction (V), elle devra en principe, à toute température, se dérouler de gauche à droite.

L'allure à peu près linéaire cesse d'être telle au point correspondant à une transition de phase ; si, par exemple, un réactif quelconque passe, à une certaine température, de l'état solide à l'état liquide, il y aura à cette température superposition de $\Delta S_{tr.\ ph.}$ sur $\Delta S_{r.\ ch.}$, ce qui provoquera une inflexion de la droite (une aggravation de la

pente ou un aplanissement, suivant que la transition de phase intéresse un des produits de la réaction ou un des corps de départ).

L'accentuation du rôle du facteur entropique avec l'élévation de température peut être illustrée, à titre d'exemple, par la croissance de la stabilité relative d'un hydrocarbure à chaîne droite avec l'augmentation de température. En effet, à basses températures, dans un mélange équilibré butane-isobutane, l'isobutane est prépondérant, alors qu'aux températures élevées c'est le butane-*n* qui prédomine. Un autre exemple vient de l'isomérisation de l'octane-*n*. Cet hydrocarbure a 17 isomères, parmi lesquels l'hexaméthyléthane présente la chaleur de formation la plus importante. On pourrait en conclure que c'est lui qui doit être le plus stable. Or, en réalité il s'agit de l'isomère le plus fragile, à cause de sa symétrie élevée. Dans les réactions d'hydrogénation, telles que

$$\underset{\text{hexène-1}}{C_6H_{12}(g)} + H_2(g) = \underset{\text{hexane-}n}{C_6H_{14}(g)}$$

et

$$\underset{\text{cyclohexane}}{C_6H_{12}(g)} + H_2(g) = \underset{\text{hexane-}n}{C_6H_{14}(g)}$$

les variations du volume sont égales ($\Delta n^g = -1$), mais ΔH°_{298} ne le sont pas (—30,0 et —10,53 kcal respectivement), ΔS°_{298} non plus. Etant donné que pour l'hexène-1 $S^\circ_{298} = 91{,}93$ et pour le cyclohexane $S^\circ_{298} = 71{,}28$, ΔS°_{298} de ces deux réactions seront différentes l'une de l'autre de plus de 20 UE.

En nous guidant sur l'équation (II.10), nous sommes en mesure de résoudre encore un problème capital.

On croyait naguère que *l'effet thermique de la réaction est le degré d'affinité chimique* (*principe de Berthelot*). Ce critère (ΔH) est séduisant (car l'effet thermique est facile à mesurer et à concevoir) et, de premier abord, paraît plausible. En effet, plus fort est le dégagement de chaleur pendant la réaction, plus « volontiers » les corps devraient s'y engager, plus stables seraient les produits qui en résultent et plus intégral serait l'accomplissement de la réaction (voir p. 40).

La justesse de ces assertions peut être confirmée par les réactions (IV) et (V) de la figure 24 et par nombre d'autres, notamment les réactions

$$Na\,(cr) + {}^1/_2F_2\,(g) = NaF\,(cr), \quad \Delta H^\circ_{298} = -\,137{,}1 \text{ kcal/mole}$$

$$Na\,(cr) + {}^1/_2Cl_2\,(g) = NaCl\,(cr), \quad \Delta H^\circ_{298} = -\,98{,}26 \text{ kcal/mole}$$

$$Na\,(cr) + {}^1/_2Br_2\,(l) = NaBr\,(cr), \quad \Delta H^\circ_{298} = -\,86{,}38 \text{ kcal/mole}$$

et

$$Na\,(cr) + {}^1/_2\,I_2\,(cr) = NaI\,(cr), \quad \Delta H^\circ_{298} = -\,69{,}46 \text{ kcal/mole}$$

Le dégagement de chaleur considérable ($\Delta H^\circ_{298} \ll 0$) survenant lors de formation des halogénures de sodium peut être considéré com-

me le critère de leur stabilité, et l'accentuation de ce phénomène dans la série NaI — NaBr — NaCl — NaF, comme un témoignage de l'augmentation de l'affinité chimique des halogènes envers le sodium avec le décroissement de leur numéro atomique (bien sûr, les états d'agrégation différents des halogènes ne retentissent pas sur l'évolution des valeurs de ΔH°_{298}). Les deux conclusions correspondent à la réalité.

Cette énumération des exemples est loin d'être limitative. Bien plus, si nous nous bornions à n'envisager que les réactions intervenant aux basses températures, nous nous rendrions compte qu'elles sont toutes exothermiques, en conformité avec le principe de Berthelot. Toutefois, plus haute est la température, plus fréquentes sont les réactions spontanées qui sont accompagnées, contrairement au principe de Berthelot, d'une absorption de chaleur, au lieu de son dégagement. C'est ainsi que la réaction (IV) (p. 45) s'effectue à $T = 1300$ K de gauche à droite (voir fig. 22), bien que son effet thermique à cette température soit positif et élevé ($\Delta H = 62{,}0$ kcal).

On remarquera aussi une autre contradiction. Il est des réactions qui, intervenant dans des conditions données (par exemple, à une température donnée) avec dégagement de chaleur, dans d'autres conditions (par exemple, à une autre température) se dérouleront dans le sens inverse, c.-à-d. avec absorption de chaleur.

L'existence des réactions endothermiques intervenant spontanément et la réversibilité chimique de nombre de réactions viennent ainsi témoigner qu'en cas général l'effet thermique d'une réaction n'est pas de nature à servir de degré d'affinité chimique.

Le recours à l'équation (II.10) fait disparaître ces contradictions : en cas général la totalité de l'énergie d'un processus ΔH ne peut être transformée en travail ($-\Delta G$) ; une partie de celle-ci (énergie « liée » $T\Delta S$) n'est pas mise en jeu.

L'élévation de température atténue les forces d'attraction interatomique (intermoléculaire), qui contribuent à la mise en ordre du système, et amplifie l'agitation chaotique, c.-à-d. la désagrégation des particules. Pour cette raison, aux températures très basses la première tendance est prépondérante, aux températures élevées c'est la seconde. En effet, si les phénomènes d'union des molécules et de synthèse des corps nécessitent pour leur réalisation, en règle générale, de basses températures, les réactions de décomposition s'effectuent généralement aux températures élevées.

C'est donc le rapport entre l'« ordre » et le « désordre » qui détermine le sens de la réaction.

Etant donné que la valeur du deuxième terme du second membre de l'équation (II.10) est, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant plus petite que la température est basse, il est clair que l'on pourra la négliger, c.-à-d. conclure du sens de la réaction en partant directement de son effet thermique. Il en découle que le principe de Berthe-

lot ne peut être mis à profit avec certitude et indépendamment de la nature du processus qu'en cas des réactions s'effectuant aux basses températures. S'il s'agit des réactions se déroulant aux températures élevées, le deuxième terme est susceptible de devenir tellement considérable que ΔG et ΔH risquent d'avoir non seulement des valeurs différentes mais aussi des signes contraires. Bien plus, dans deux cas il en ira à l'encontre du principe de Berthelot : a) dans la réaction exothermique ($\Delta H < 0$) où $T \gg 0$ et $\Delta S \ll 0$ et de ce fait $T\Delta S \ll 0$ et $\Delta G > 0$; b) dans la réaction endothermique ($\Delta H > 0$) à $T \gg 0$ et $\Delta S \gg 0$, lorsque $\Delta G < 0$.

Aux températures suffisamment élevées tous les composés chimiques se décomposent, quoique les réactions de leur dégradation soient endothermiques ($\Delta H > 0$); cet exemple montre à lui seul le rôle du facteur entropique.

3. Variations standard de l'énergie de Gibbs

Afin de pouvoir exécuter des opérations algébriques avec ΔG_i de corps individuels, en vue de déterminer ΔG de la réaction, il est indispensable de les rapporter toutes à des conditions identiques. Par analogie avec ΔH°_{298} et ΔH°_T (p. 18), ΔS°_{298} et ΔS°_T (p. 46), on fait appel au système d'énergies standard de Gibbs ΔG°_{298} (ΔG°_T) caractérisant la formation d'un corps donné. Pour les corps élémentaires stables à l'état standard on admet $\Delta G^\circ_{298} = 0$. Pour une réaction chimique la grandeur ΔG°_{298} (ΔG°_T) répond aux conditions où les pressions partielles (concentrations) de tous les réactifs restent, tout au long du processus, invariables et égales à un. Cette condition implique logiquement l'invariabilité de la composition du mélange réactionnel, c.-à-d. qu'elle se ramène à l'admission que les quantités de tous les corps présents dans la zone de réaction sont infiniment supérieures à celles des corps entrés dans la réaction ou en résultant d'après l'équation, ce qui garantit la constance de P_i (c_i) tout au long du processus. Ainsi, pour la réaction déjà mentionnée

$$CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$$

la valeur de $\Delta G^\circ_{298} = -6{,}843$ kcal/mole traduit ce qui suit : si dans une quantité infiniment grande d'un mélange de CO, H_2O, CO_2 et H_2, porté à 25 °C et dans lequel $P_{CO} = P_{H_2O} = P_{CO_2} = P_{H_2} = 1$ atm, c.-à-d. $P_{tot} = 4$ atm (tous les gaz sont parfaits), CO et H_2O étaient entrés en réaction à raison de 1 mole chacun, l'énergie de Gibbs décroîtrait de 6,843 kcal.

La facilité que procure la mise en jeu des grandeurs ΔG°_{298} (ΔG°_T), dont la variation d'un corps à un autre ne traduit que la dissemblance de ces corps, est incontestable. Encore un point important : les éner-

gies standard de Gibbs ne dépendent, par définition, ni de la pression, ni de la concentration, mais seulement de la température.

Si le signe de ΔG indique le sens de la réaction, celui de $\Delta G°$ ne porte pas en cas général cette information, car cette dernière grandeur ne répond qu'à une réaction hypothétique. On n'en peut pas moins considérer qu'à $\Delta G_T^\circ \ll 0$ la réaction est réalisable non seulement dans les conditions standard mais aussi dans n'importe quelles conditions réelles; par contre, l'inégalité $\Delta G_T^\circ \gg 0$ traduit la possibilité de réaliser en principe la réaction inverse tant dans les conditions standard que dans des conditions quelconques. Malheureusement, il n'existe pas de valeurs déterminées de ΔG_T° au-delà desquelles on pourrait considérer la réaction comme réalisable en principe dans le sens direct ($\Delta G < 0$) ou inverse ($\Delta G > 0$). Le seuil en question ne peut être considéré égal à environ ± 10 kcal/mole qu'à titre d'une approximation très grossière; son caractère approximatif tient à ce qu'il est fonction des valeurs des coefficients stœchiométriques figurant dans l'équation de la réaction (voir plus bas). Il est aussi essentiel de prendre en considération un autre aspect du problème: si la valeur absolue de ΔG_T° est peu importante, on pourra orienter la

Tableau 7

Variations standard de la fonction de Gibbs ΔG_{298}° (kcal/mole) pour la formation de certains corps et ions

Corps	ΔG_{298}°	Corps	ΔG_{298}°
$Ba(OH)_2$ (s)	−209,2	$MnCl_3$ (cr)	~ −103
CBr_4 (cr)	8,6	Mn_2O_7 (cr)	−130
CH_3COOH (s)	−95,5	MoI_2 (cr)	−13
CI_4 (cr)	~ 30	$NaNH_2$ (cr)	−14,1
CrI_2 (cr)	−55	Na_3Sb (cr)	−50
CuF_2 (cr)	−116,582	SbOCl (cr)	~ −80
$CuSO_4$ (s)	−162,5	$Sb(OH)_3$ (cr)	~ −153
HCN (s)	26,8	WI_2 (cr)	−3
H_2SO_4 (s)	−178,0	Zn^{2+} (s)	−35,173
HfN (cr)	−81,4	$[Zn(CN)_4]^{2-}$ (s)	102,1

réaction en modifiant de façon appropriée les conditions. Il est également évident que la condition $\Delta G_T^\circ = 0$, à la différence de (II.10), n'est pas le critère de l'équilibre. Les valeurs de ΔG_{298}° pour certains corps sont présentées dans le *Tableau 7* et dans l'*Appendice I*. Dans la suite nous ferons usage exclusivement des valeurs de $\Delta G°$ (le plus souvent ΔG_{298}°) *.

* La plupart des valeurs des variations subies par les fonctions de Gibbs et indiquées plus haut ont été elles aussi ΔG_{298}°.

Envisageons quelques exemples. La valeur de $\Delta G^\circ_{298} =$ $= -76,64$ kcal/mole pour la réaction

$$Zn\ (cr) + {}^1/_2\ O_2(g) = ZnO(cr)$$

témoigne que le zinc est susceptible de s'oxyder non seulement à $P_{O_2} = 1$ atm mais aussi sous une pression d'oxygène quelconque, quelque minime qu'elle soit. Etant donné que pour la réaction

$$N_2(g) + 2H_2O(l) = NH_4^+(s) + NO_2^-(s)$$

$\Delta G^\circ_{298} = 85,55$ kcal, ce procédé de fixation de l'azote, qui semble très prometteur, s'avère impossible : quelque grande que soit P_{N_2}, les ions nitrite d'ammonium ne feront pas leur apparition dans l'eau.

En se basant sur le fait que pour la réaction de formation de l'ammoniac à partir de l'azote et de l'hydrogène $\Delta G^\circ_{673} = 5,8$ kcal/mole, on ne peut tirer que cette seule conclusion que la synthèse de l'ammoniac à 400 °C est impossible, si chacun des réactifs se trouve sous pression atmosphérique. Mais il serait erroné de croire que cette réaction est tout à fait impossible à 400 °C. En effet, sous des pressions élevées la synthèse de l'ammoniac devient réalisable.

4. Variation de l'énergie de Gibbs et nature du corps

Plus négative est ΔG_{form} (ΔG°_{form}) d'un composé chimique, plus stable sera celui-ci (ce facteur détermine notamment l'ordre de succession dans lequel les éléments sont déplacés par d'autres éléments dans leurs composés). C'est ainsi que la passivité chimique des perfluoralcanes, aussi bien que de nombre d'autres composés, dont SiF_4 et SF_6, est due aux fortes valeurs négatives de ΔG_{form} pour ces composés (en cas de CF_4, SiF_4 et SF_6, ΔG°_{298} sont égales à —375,8 ; —212,3 et —263,7 kcal/mole respectivement). Sur cette particularité de MgO et de Al_2O_3 sont fondées les méthodes de préparation de métaux, telles que la magnésio et l'aluminothermie. Les composés complexes doivent leur multitude à leur stabilité, supérieure à celle des corps simples ; on notera la forte stabilité des ions complexes tels que $Al(OH)_4^-(s)$ ($\Delta G^\circ_{298} = -312,3$ kcal/ion-g), $SiF_6^{2-}(s)$ (—510), $UO_2^{2+}(s)$ (—246,4), $SbO^+(s)$ (—42). Par contre, plus positive est ΔG°_{form}, moins stable est le corps considéré. L'explosibilité de NCl_3 (l) est en accord avec $\Delta G^\circ_{298} \cong 70$ kcal/mole.

Il ne faut pas perdre de vue que lorsqu'il s'agit de solides, ΔG dépend non seulement de la nature du corps, mais aussi de la variété allotropique, du degré de division et d'autres facteurs. Ainsi, pour $Zn(OH)_2$ (cr) et $Zn(OH)_2$ (am), ΔG°_{298} sont égales à —132,5 et —131,5 kcal/mole respectivement ; pour la cyanite, l'andalousite et la sillimanite elles se chiffrent par —584,16 ; —584,33 et —583,74 kcal/mole ; pour $Co(OH)_2$ fraîchement précipité et pour ce

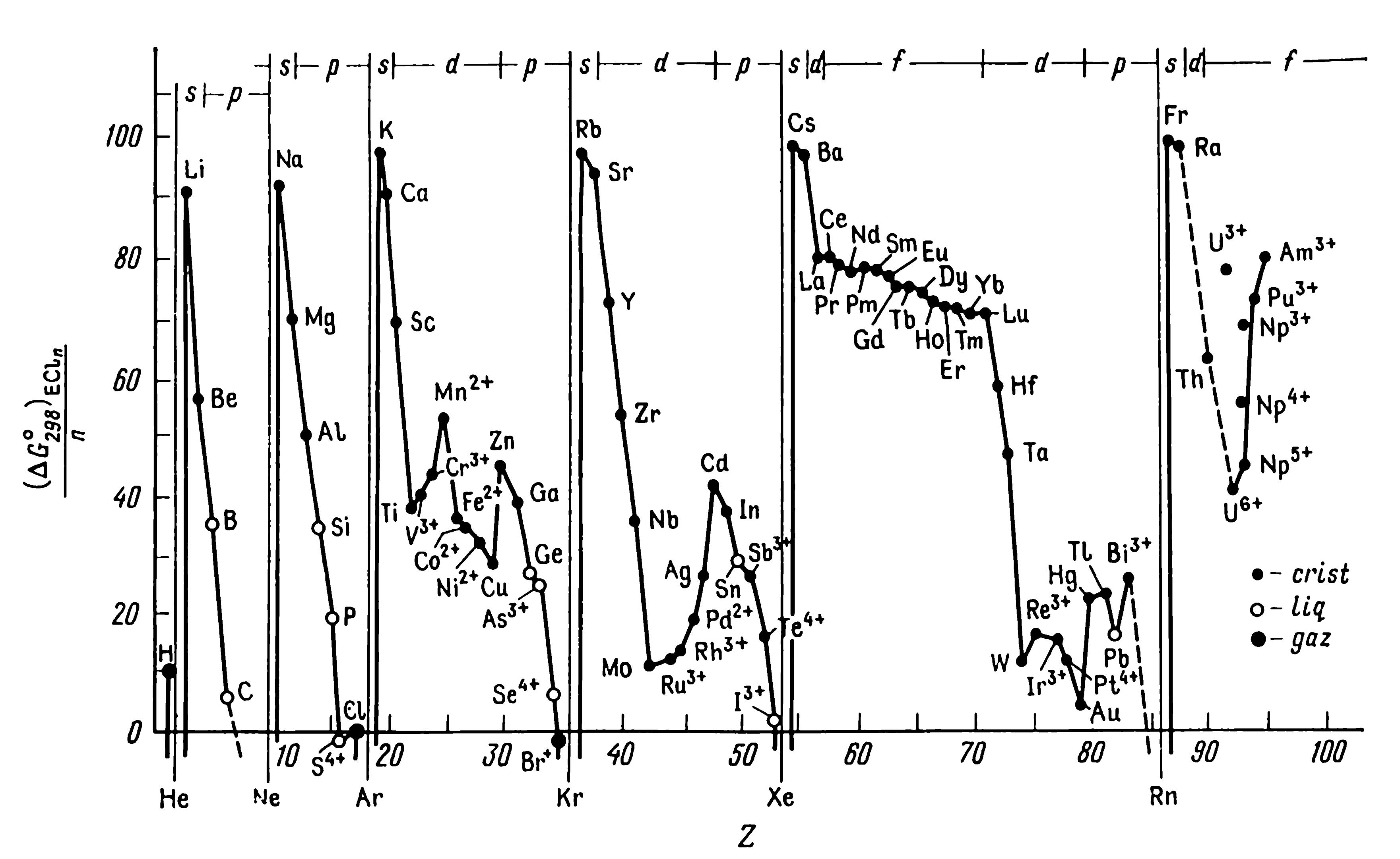


Fig. 25. Relation entre la variation d'énergie standard de Gibbs $\Delta G^\circ_{298}/n$ (kcal/Eq-g) et le numéro atomique Z de l'élément, pour la formation des chlorures

même corps ayant subi un vieillissement elles seront de —108,2 et —109,3 kcal/mole respectivement.

En généralisant les données sur les valeurs de ΔG°_{298} pour la dissociation de $CaCO_3$ (31,22) et de K_2CO_3 (83,19 kcal/mole), nous concluons que les carbonates des métaux alcalins sont plus stables que les carbonates des éléments appartenant au sous-groupe du béryllium. En effet, à la température sous laquelle P_{CO_2} pour $CaCO_3$ devient égale à 1 atm, P_{CO_2} pour K_2CO_3 atteint une valeur à peine supérieure à 1 mm Hg. De ce fait, si ECO_3 se décomposent à l'air sous chauffage, E_2CO_3 entrent en fusion sans aucune dégradation. L'examen des valeurs de ΔG°_{298} permet également de conclure que le bicarbonate de l'élément considéré est plus stable que son carbonate:

$$2KHCO_3(cr) = K_2CO_3(cr) + CO_2(g) + H_2O(l), \ \Delta G^\circ_{298} = = 8{,}92 \text{ kcal/mole},$$

$$K_2CO_3(cr) = K_2O(cr) + CO_2(g), \ \Delta G^\circ_{298} = 83{,}19 \text{ kcal/mole}.$$

Dans la série alcane-alcène la réactivité augmente; c'est ce qui ressort directement de la confrontation des valeurs de ΔG°_{298} (kcal/mole) dans la série des gaz: C_3H_8 (—5,61), C_3H_6 (14,99) et C_3H_4 (46,47).

Les valeurs de la variation que subit l'énergie de Gibbs dans les réactions apparentées (notamment la formation de corps similaires), de même que les valeurs de ΔH et de ΔS dans ces réactions, constituent un système de grandeurs. La figure 25, un exemple à l'appui, vient étayer cette assertion. Elle fait ressortir un certain nombre de conclusions, notamment sur une activité chimique plus forte des éléments appartenant aux sous-groupes du lithium et du béryllium comparativement aux éléments entrant dans les sous-groupes du cuivre et du zinc (pour plus de détails, voir *Partie V*).

On notera la ressemblance entre la figure 25 et la figure 12. Elle tient à ce que la différence des valeurs de ΔG° et ΔH°, conformément à l'équation (II.10), est égale à $T\Delta S^\circ$, alors qu'à T = const on a aussi $\Delta S \cong$ const (voir p. 55). De ce fait, les points dans la figure 25 se trouvent déplacés verticalement à peu près d'une même distance, par rapport aux points correspondants de la figure 12.

Quelques relations à noter. Ici, de même que dans les cas de ΔH (voir fig. 13), de S (voir fig. 19) et de ΔS, il est permis de procéder à l'établissement de relations quantitatives. Un exemple le montre bien dans la figure 26 traduisant une relation approximative

$$\Delta G_{II} \cong A\Delta G_I + B, \quad \text{(II.12)}$$

qui est analogue à (I.15); cette relation compare les valeurs de ΔG dans deux séries I et II des réactions semblables. La figure 26 per-

met d'évaluer facilement la valeur de ΔG°_{298} pour la formation du nitrate de béryllium à partir des oxydes, et d'après celle-ci, la variation standard de l'énergie de Gibbs intervenant dans la formation de $Be(NO_3)_2$(cr) à partir de corps simples.

On peut aussi faire appel à la relation linéaire approchée

$$\Delta G \cong A\,\Delta H + B, \tag{II.13}$$

qui représente une autre méthode de calcul comparé [confrontation des valeurs de deux caractéristiques dans la série de corps (réactions)

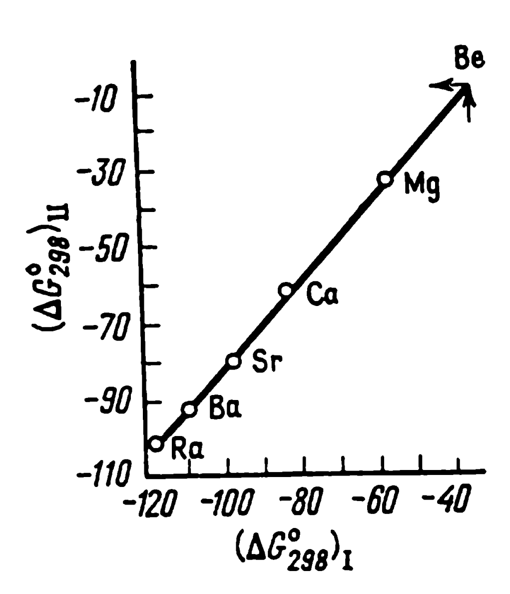


Fig. 26. Relation entre les valeurs de ΔG°_{298} (kcal/mole) dans les réactions

MeO (cr) + SO_3 (g) = $MeSO_4$ (cr) (I)

et

MeO (cr) + N_2O_5 (g) = $Me(NO_3)_2$ (cr) (II)

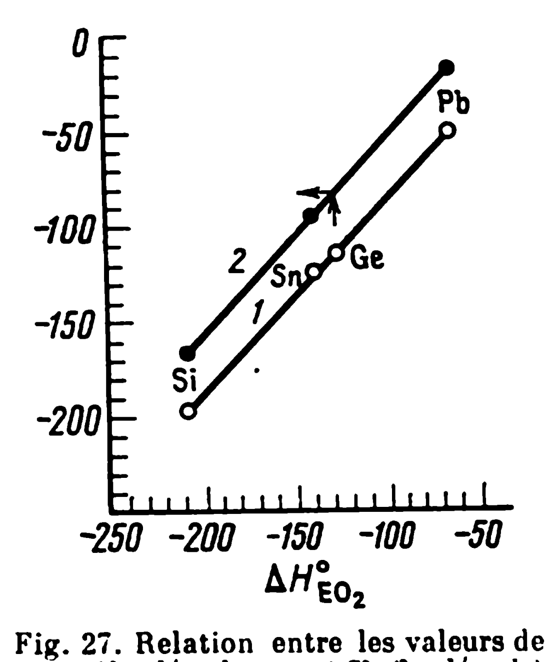


Fig. 27. Relation entre les valeurs de ΔH°_T (kcal/mole) et ΔG°_T (kcal/mole) dans les réactions

E (cr) + $2O_2$ (g) = EO_2 (cr)

où E = Si, Ge, Sn, Pb, à 298° (*1*) et 1000 K (*2*)

similaires]. Cette méthode compare, dans des conditions identiques, les effets thermiques et les variations de l'énergie de Gibbs dans la série de réactions semblables. La relation en question est illustrée par la figure 27; la dérogation à l'ordre de succession dans la série SiO_2 — PbO_2 est due à une périodicité secondaire. Le point correspondant à CO_2 ne sera pas situé sur la droite à cause de l'écart que présente la valeur de ΔS pour cet oxyde par rapport aux autres. Etant donné que ΔH varie peu avec T, les abscisses des points sur les droites tracées pour les températures basses et pour les températures élevées coïncident presque parfaitement, ce qui permet d'évaluer la valeur de $(\Delta G^{\circ}_{1000})_{GeO_2}$ et, de là, celle de ΔS_{GeO_2}.

5. Détermination de la variation subie par l'énergie de Gibbs au cours d'une réaction

Comment donc peut-on trouver la valeur de ΔG? Examinons un des moyens de résoudre ce problème. Prenons comme exemple la réaction de déplacement du cuivre par le zinc, intervenant dans une solution de vitriol bleu (fig. 28*a*):

$$Zn(cr) + CuSO_4(s) = ZnSO_4(s) + Cu(cr) \qquad (VIII)$$

Si cette réaction s'effectue au thermostat, c.-à-d. à constance de pression et de température ($P = 1$ atm, $t = 25$ °C), elle sera accompagnée, selon le principe de Hess, d'un effet thermique

$$\Delta H = (\Delta H_{form})_{ZnSO_4\,(s)} - (\Delta H_{form})_{CuSO_4\,(s)} =$$
$$= (-254{,}45) - (201{,}73) = -52{,}72 \text{ kcal/mole.}$$

Réalisons maintenant cette même réaction dans une pile galvanique (fig. 28*b*). A cette fin, plongeons une plaque de zinc (une des électrodes) dans une solution de sulfate de zinc, et une plaque de cuivre

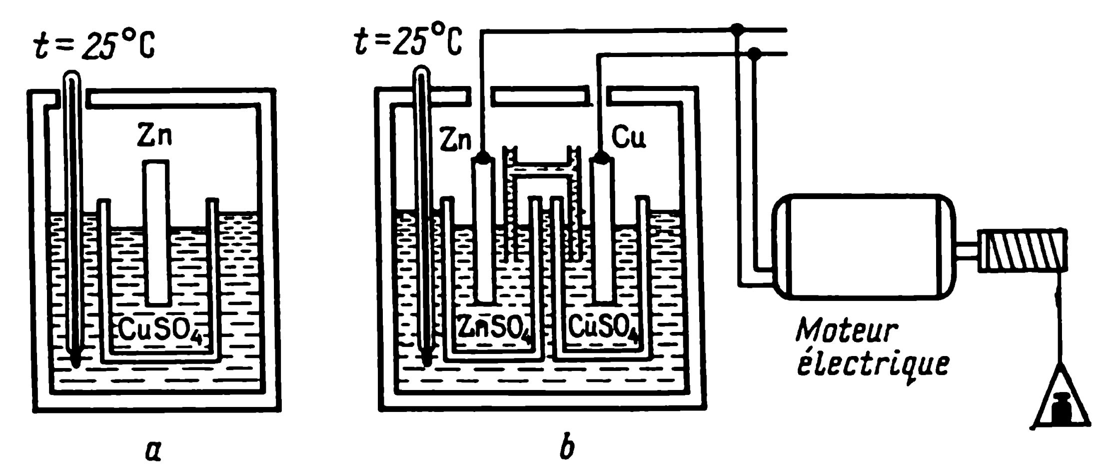


Fig. 28. Réalisation de la réaction
$Zn\ (cr) + CuSO_4\ (s) = Cu\ (cr) + ZnSO_4\ (s)$
à 25 °C et 1 atm (schéma):
a — au thermostat; *b* — dans un élément galvanique

(l'autre électrode), dans une solution de sulfate de cuivre. En reliant les deux demi-piles par un tube en forme de H, rempli d'une solution conductrice de courant électrique, nous obtenons une pile galvanique, source de force électromotrice (f.é.m.), connue sous le nom de *pile de Daniell-Iakobi*. Dans la première demi-pile il y aura dissolution du zinc avec transformation de ses atomes en ions, c.-à-d. que l'on assistera à la réaction

$$Zn^0 = Zn^{2+} + 2e^-$$

dans la seconde, il se produira une décharge des ions ayant pour effet le dépôt du cuivre :

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$$

On aura définitivement une réaction globale

$$Zn^0 + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu^0 \qquad \text{(VIIIa)}$$

engendrant un courant électrique.

Cette pile galvanique peut être présentée schématiquement comme suit :

$$\overset{2e^-}{\longrightarrow}$$
$$Zn^0 \mid Zn^{2+} \parallel Cu^0 \mid Cu^{2+}$$
$$\overleftarrow{(SO_4)^{2-}}$$

(il y a migration des ions sulfates excédentaires dans le sens opposé à celui de la circulation des électrons dans le circuit extérieur).

Si l'on insère dans le circuit extérieur une résistance ohmique quelconque, on n'obtiendra qu'un dégagement de chaleur Joule « sans valeur », ne fournissant aucun travail utile A' (voir pp. 11 et 58). Par contre, en branchant la pile à un moteur électrique dont l'induit tourne à une vitesse telle que la force électromotrice inverse qu'il développe contrebalance pratiquement la f.é.m. de la pile, nous obtiendrons un résultat bien différent : les pertes calorifiques deviendront minimales, alors que le travail atteindra, au contraire, une valeur limite A'_{max}. Nous pourrions aboutir au même résultat en compensant la f.é.m. d'une pile donnée par une *force contre-électromotrice* d'une autre pile.

Pour mieux faire comprendre la divergence des résultats fournis par ces deux expériences, on peut faire un rapprochement suivant. Si un gaz enfermé dans un cylindre muni d'un couvercle-piston subit une dilatation, il fournit un travail (I.3)

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV,$$

où P est la pression extérieure ; V_1, son volume initial ; V_2, son volume final. Plus faible est P, moins important est le travail fourni par la dilatation. Dans un cas extrême (idéalisé) où la contre-pression est inexistante (piston impondérable), $A = 0$ (car $P = 0$). Par contre, plus forte est P, plus grand sera A. Le travail sera maximal, lorsque la pression extérieure devient égale à la pression du gaz (plus précisément, inférieure à celle-ci d'une quantité très peu élevée ou, en em-

pruntant le langage des mathématiciens, d'une quantité infiniment petite) *.

Le chimiste résoud un problème similaire chaque fois qu'il procède à la pesée. Car, pour déterminer un poids, il faut le compenser par un poids égal.

Dans le cas considéré, lorsqu'un court-circuit se produit (la force contre-électromotrice est nulle), les « forces chimiques » se trouvent non équilibrées et le travail A' du courant sera égal à zéro. Par contre, si la force électromotrice d'une pile galvanique est entièrement compensée, le travail fourni sera maximal. C'est alors que nous obtiendrons la possibilité de calculer ΔG de la réaction génératrice de courant, car l'égalité (II.5) sera valable en l'occurrence et se mettra, pour le travail du courant, sous la forme

$$-\Delta G = nFE, \qquad \text{(II.14)}$$

où n est le nombre d'équivalents-grammes du corps (charge ionique); F, le nombre de Faraday (la grandeur nF est égale à la quantité de l'électricité écoulée); E, la force électromotrice de l'élément **.

Il s'ensuit de ce qui précède que la variation de G lors des phénomènes d'oxydo-réduction peut servir de source de la force électromotrice des piles galvaniques.

Vu ce qui est exposé dans le présent paragraphe, nous tenons à attirer l'attention du lecteur à la réaction (III). Etant donné que pour celle-ci $\Delta S \cong 0$, on a $-\Delta H \cong -\Delta G$. Dès lors, si l'on pouvait faire en sorte que la réaction (III) devienne un phénomène engendrant le courant électrique, on pourrait convertir en énergie électrique pratiquement la totalité de l'énergie fournie par la combustion du charbon (tandis que dans la chaîne foyer-chaudière à vapeur-turbine-générateur le rendement ne s'élève qu'à 20 à 30 %).

6. Potentiels d'électrode standard (normaux)

Pour une réaction chimique intervenant dans une pile galvanique dans les conditions standard, l'équation (II.12) se mettra sous la forme

$$-\Delta G^\circ = nFE^\circ, \qquad \text{(II.15)}$$

où E° est la force électromotrice à condition que tous les réactifs soient à l'état standard. De même que la valeur de ΔG° d'une réaction peut être calculée par addition algébrique des grandeurs ΔG° caractéristiques de la formation des réactifs, en utilisant à cet effet l'équation du type (II.9), la grandeur E° peut, elle aussi, être calcu-

* Toute nouvelle augmentation de la pression provoquera le changement de signe du travail.

** $-\Delta G$ (cal) = 23061 nE (V).

lée en se basant sur la *différence de potentiel d'électrode* (*d'oxydo-réduction*) *standard* E_i°. C'est ainsi que pour la réaction (VIII)

$$E^\circ = E^\circ_{Cu} - E^\circ_{Zn}.$$

La valeur absolue de E_i ne se prête pas à la mesure, car dans toute pile galvanique on assiste à deux réactions ayant pour siège les électrodes, et la tension aux bornes de cette pile est égale à la différence de potentiel de ces électrodes. Aussi est-on amené à mettre en usage la notion de potentiels d'électrode relatifs. On adopte conventionnellement comme étant égale à zéro la grandeur E° de l'électrode à hydrogène (une tige de platine immergée dans une solution d'acide saturée en hydrogène), et la concentration des ions hydrogène dans la solution aqueuse comme étant égale à un, pour $t = 25$ °C et une pression d'hydrogène de 1 atm. Il va de soi qu'un tel caractère conventionnel de l'origine fixée du comptage ne retentit point sur les résultats obtenus, étant donné que c'est la différence de deux grandeurs qui compte, et non pas leurs valeurs absolues.

Les valeurs des potentiels d'électrode standard (normaux) E°_{298} par rapport à l'électrode à hydrogène pour certaines « demi-réactions » sont présentées au *Tableau 8*.

Elles y sont rangées par ordre décroissant du potentiel négatif, qui traduit une diminution du pouvoir réducteur et une croissance du pouvoir oxydant. Conformément à ce qui a été exposé à la page 66, ces valeurs se rapportent à $P = 1$ atm pour les gaz et à $c = 1$ M pour les solutions.

Les valeurs des potentiels d'électrode standard font ressortir une périodicité des propriétés des éléments (fig. 29). Il convient de souligner que l'on ne peut parler que d'une ressemblance des graphiques $\Delta G^\circ_{298} = f(Z)$ (fig. 25) et $E^\circ_{298} = \varphi\ (Z)$ (fig. 29) et non point de leur identicité, étant donné que le premier se rapporte aux corps cristallins, alors que le second a trait aux ions hydratés.

Les valeurs de E°_{298} peuvent être mises à profit pour résoudre un certain nombre de problèmes.

Envisageons un exemple. En classant les métaux d'après la valeur de leur E°_{298}, on obtient la *série des potentiels* des métaux. Dans cette série chaque métal est plus actif que celui qui le suit, de sorte que le premier est capable de déplacer le second dans ses sels en solution. Ainsi, le zinc devance le cuivre, ce qui rend possible la réaction (VIII). En effet, pour elle

$$E^\circ_{298} = (E^\circ_{298})_{Cu} - (E^\circ_{298})_{Zn} = +0{,}34 - (-0{,}76) = 110\,V,$$

c.-à-d. que $E^\circ_{298} > 0$ et, selon (II.15), $\Delta G^\circ_{298} \ll 0$. Il est évident qu'au contact de deux métaux en solution, celui qui précède l'autre dans la série des potentiels se dissoudra le premier. Ce n'est qu'après sa dissolution complète que débutera la dissolution du second métal, plus noble. Ainsi, il ressort directement du *Tableau 8* que le fer zin-

Tableau 8

Potentiels d'électrode standard E°_{298} (V) dans les solutions aqueuses ($c_{ion} = 1$ M; tous les ions sont hydratés) *

Réaction à l'électrode	E°_{298}
Etat oxydé — Etat réduit	
Oxydants très faibles — $Li^+ + e = Li$ — Réducteurs très forts	−3,01
$Rb^+ + e = Rb$	−2,98
$K^+ + e = K$	−2,92
$Ba^{2+} + 2e = Ba$	−2,90
$Ca^{2+} + 2e = Ca$	−2,87
$Na^+ + e = Na$	−2,71
$Ac^{3+} + 3e = Ac$	−2,60
$La^{3+} + 3e = La$	−2,52
$Ce^{3+} + 3e = Ce$	−2,48
$Mg^{2+} + 2e = Mg$	−2,36
$Yb^{3+} + 3e = Yb$	−2,27
$Sc^{3+} + 3e = Sc$	−2,08
$Th^{4+} + 4e = Th$	−1,90
$Be^{2+} + 2e = Be$	−1,85
$Al^{3+} + 3e = Al$	−1,66
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e = Zn + 4OH^-$	−1,22
$Te + 2e = Te^{2-}$	−1,14
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e = SO_3^{2-} + 2OH^-$	−0,93
$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	−0,83
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	−0,76
$As + 3H^+ + 3e = AsH_3$	−0,61
$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e = S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	−0,58
$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e = 2H_2SO_3$	−0,57
$S + 2e = S^{2-}$	−0,51
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	−0,44
$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	−0,41
$Tl^+ + e = Tl$	−0,34
$Co^{2+} + 2e = Co$	−0,28
$Ni^{2+} + 2e = Ni$	−0,25
$Sn^{2+} + 2e = Sn$	−0,14
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e = Cr(OH)_3$ (s) $+ 5OH^-$	−0,13
$Pb^{2+} + 2e = Pb$	−0,13
$MnO_2 + 2H_2O + 2e = Mn(OH)_2$ (s) $+ 2OH^-$	−0,05
$HgI_4^{2-} + 2e = Hg + 4I^-$	−0,04
$H + e = {}^1/_2H_2$	0,00
$NO_3^- + H_2O + 2e = NO_2^- + 2OH^-$	0,01
$AgBr + e = Ag + Br^-$	0,07
S (rhomb.) $+ 2H^+ + 2e = H_2S$ (s)	0,14
$Cu^{2+} + e = Cu^+$	0,15
$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	0,15
$AgCl + e = Ag + Cl^-$	0,22
$PbO_2 + H_2O + 2e = PbO + 2OH^-$	0,25
$ClO_3^- + H_2O + 2e = ClO_2^- + 2OH^-$	0,33
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0,34
$ClO_4^- + H_2O + 2e = ClO_3^- + 2OH^-$	0,36
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = S + 4H_2O$	0,36

Croissance du pouvoir oxydant ↓

Croissance du pouvoir réducteur ↑

Suite

Réaction à l'électrode	E°_{298}
$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	0,40
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e = S + 3H_2O$	0,45
$Cu^+ + e = Cu$	0,52
I_2 (cr) $+ 2e = 2I^-$	0,54
$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	0,54
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$	0,59
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e = Br^- + 6OH^-$	0,61
$ClO_2^- + H_2O + 2e = ClO^- + 2OH^-$	0,66
$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	0,68
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0,77
$Ag^+ + e = Ag$	0,80
$2Hg^{2+} + 2e = [Hg_2]^{2+}$	0,92
$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	0,96
$HNO_2 + H^+ + e = NO + H_2O$	1,00
Br_2 (l) $+ 2e = 2Br^-$	1,07
$IO_3^- + 6H^+ + 5e = {}^1/_2 I_2$ (cr) $+ 3H_2O$	1,19
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	1,23
$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
O_3 (g) $+ H_2O + 2e = O_2 + 2OH^-$	1,24
$Tl^{3+} + 2e = Tl^+$	1,25
$2HNO_2$ (s) $+ 4H^+ + 4e = N_2O$ (g) $+ 3H_2O$	1,29
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1,36
$Au^{3+} + 3e = Au$	1,42
$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	1,46
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e = {}^1/_2 Br_2$ (l) $+ 3H_2O$	1,52
$O + H_2O + 2e = 2OH^-$	1,59
$HClO + H^+ + e = H_2O + Cl_2$	1,63
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	1,70
$Au^+ + e = Au$	1,70
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1,78
$XeO_3 + 6H^+ + 6e = Xe + 3H_2O$	1,8
$Co^{3+} + e = Co^{2+}$	1,81
$O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$	2,07
Oxydants très forts — $F_2 + 2e = 2F^-$ — Réducteurs très faibles	2,86
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e = XeO_3 + 3H_2O$	3,00
$F_2 + 2H^+ + 2e = 2HF$ (s)	3,06
Etat oxydé — Etat réduit	

↓ Croissance du pouvoir oxydant (de haut en bas)
↑ Croissance du pouvoir réducteur (de bas en haut)

* Pour simplifier la notation, l'état d'agrégation est omis, de même que le signe moins dans le symbole e^-.

gué ne subira aucune corrosion avant la dissolution de la totalité du zinc. Il en va autrement du fer étamé : il suffit qu'une faible portion de surface du fer soit mise à nu pour qu'il commence à se dissoudre.

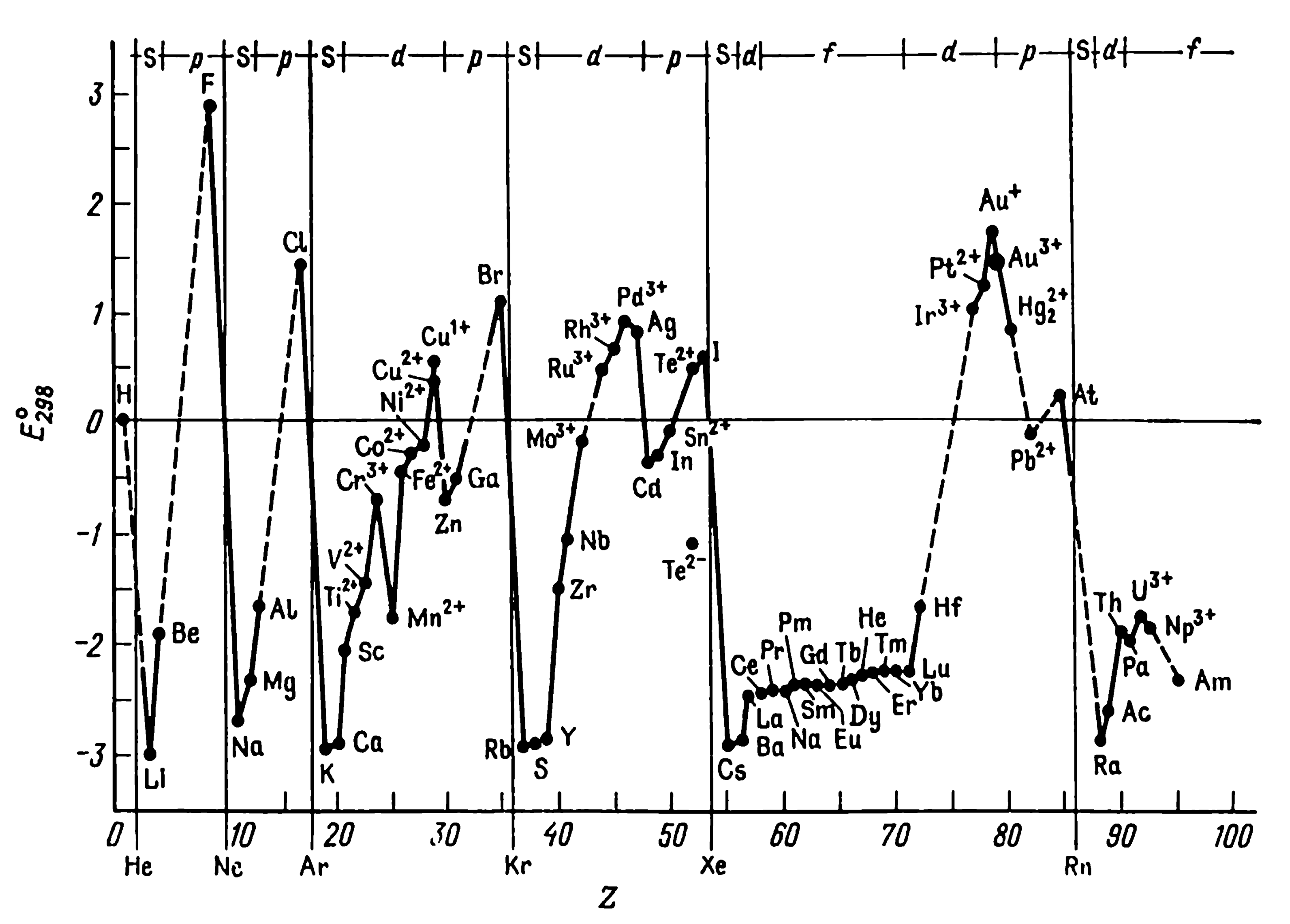


Fig. 29. Relation entre le potentiel d'électrode standard E°_{298} (V) en solution aqueuse et le numéro atomique Z de l'élément ($c_{H^+} = 1$; tous les ions sont hydratés)

Afin de pouvoir élucider les causes de la différence de potentiel d'électrode et, partant, des grandeurs ΔG de chaque élément, il faut évaluer les apports d'enthalpie et d'entropie à la valeur de ΔG. Voici quelques exemples de cette évaluation.

Le processus ayant pour formule générale

$$Me\,(cr) = Me^{2+}\,(s) + 2e^-$$

présente $\Delta H^\circ_{298} = -36{,}72$ kcal en cas de Zn et $+16{,}00$ kcal en cas de Cu (*Tableau 4*). Il s'ensuit que pour la réaction envisagée à la page 72 ΔH ($-52{,}80$) ne diffère presque pas de ΔG. On aboutit facilement aux mêmes résultats en partant des données du *Tableau 6*: pour Zn on obtient $\Delta S^\circ_{298} = -36{,}384$ UE et pour Cu, $-30{,}088$ UE. Par conséquent, la différence des valeurs de ΔS est tellement faible ($\sim 6{,}3$ UE) que le terme $T\Delta S$ peut être négligé. Autrement dit, c'est l'effet thermique qui détermine en l'occurrence la réactivité, bien que la facilité d'arrachement des électrons aux atomes de zinc et de cuivre soit à peu près la même, ainsi qu'il a été déjà signalé plus haut (p. 28). Autre cas du même genre : en dépit du fait que $I_{Li} > I_{Na}$, et que $I_{Ca} > I_{Na}$, le lithium et le calcium possèdent des potentiels d'électrode plus négatifs, ce qui tient à la faible taille de l'ion lithium et à la forte charge de l'ion calcium (comparativement à l'ion sodium).

Quoique dans la réaction

$$^1/_2E_2\,(g) + e^- = E^-\,(s)$$

ΔS°_{298} pour le fluor est de $-27{,}58$ UE et pour le chlore de $-13{,}14$ UE (voir *Tableau 6*), c.-à.-d. que $\Delta\,(\Delta S^\circ_{298}) \cong 14$ UE, et de ce fait la différence des valeurs de $T\Delta S$ pour eux se chiffre par 4,3 kcal environ, les valeurs de ΔH ($-79{,}79$ et $-39{,}94$ kcal respectivement ; voir *Tableau 4*) présentent une différence (~ 40 kcal) qui est supérieure d'un ordre à la précédente. Pour cette raison, il est permis de négliger dans ce cas aussi la composante entropique et expliquer la forte valeur de ΔG (E) pour le fluor, en comparaison du chlore, par les phénomènes énergétiques de la réaction correspondante (malgré les affinités électroniques presque identiques de ces éléments) *.

Il va de soi que tout ce qui précède n'autorise aucunement de négliger la composante entropique de la grandeur ΔG dans tous les cas.

Il ne faut pas exagérer les possibilités de la mise en œuvre des valeurs de E°_{298} (et, en particulier, le rôle de l'énergie d'hydratation). Car elles se rapportent à un cas particulier des solutions aqueuses diluées (strictement parlant, infiniment diluées), à $t = 25$ °C et $P = 1$ atm. C'est pourquoi elles ne permettent de déterminer le sens des réactions opérées à d'autres températures, sous des pressions très fortes et avec des concentrations considérables, ainsi qu'au sein de solutions non aqueuses **. Il est vrai que dans la plupart des cas on peut considérer que la pression n'exerce pas d'influence appréciable sur E et que la différence de concentrations par rapport à l'unité peut être prise en considération ; ce dernier facteur ne permet toutefois d'obtenir, en règle générale, que des résultats approximatifs.

---

* Voir aussi p. 28 et suiv.

** Les données relatives aux valeurs de E°_{298} pour les solutions non aqueuses sont peu nombreuses, les chiffres disponibles étant d'ailleurs souvent contradictoires.

Mais la circonstance la plus fâcheuse réside dans le fait que nombre de processus les plus variés échappent à l'estimation quantitative. A cet égard, le critère universel qu'est ΔG éclipse les grandeurs E.

7. Constante d'équilibre chimique

Dès le moment d'établissement de l'équilibre dans un système qui est le siège d'une réaction, les concentrations (pressions partielles) des corps ne varient plus. Pour cette raison, quand il s'agit d'un processus intervenant sous P, T = const, se trouve confirmée la validité absolue des relations (p. 115 et suiv.)

$$K_c = \frac{c_D^d c_E^e \cdots}{c_A^a c_B^b \cdots} \qquad \text{(II.16)}$$

et

$$K_P = \frac{P_D^d P_E^e \cdots}{P_A^a P_B^b \cdots}, \qquad \text{(II.17)}$$

où c_i et P_i représentent les concentrations équilibrées et les pressions partielles respectivement. Les grandeurs K_c et K_P sont appelées *constantes d'équilibre chimique*. Leurs valeurs numériques dépendent, toutes choses égales d'ailleurs, de la nature de la réaction et du taux de conversion. Ainsi, pour la réaction (IV) on a

$$K_P = \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{P_{CH_4} P_{CO_2}}.$$

Cette expression peut être facilement concrétisée. En effet, en vertu de la *loi de Dalton*

$$P_i = P_{tot} N_i, \qquad \text{(II.18)}$$

où N_i est la fraction molaire, et compte tenu que, par définition (voir p. 147),

$$N_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}, \qquad \text{(II.19)}$$

on obtient

$$K_P = \frac{n_{CO}^2 n_{H_2}^2}{n_{CH_4} n_{CO_2}} \left(\frac{P}{n_{CO} + n_{H_2} + n_{CH_4} + n_{CO_2}} \right)^2,$$

où n_i est le nombre de moles du constituant i, présentes dans le mélange, et P, la pression totale.

Envisageons un processus dans lequel interviennent, outre les réactifs gazeux, des corps solides ou liquides (mutuellement insolubles). A une température donnée, les pressions partielles des réactifs à l'état condensé sont invariables et ne dépendent pas de la quantité des réactifs (pas plus que la pression de la vapeur saturante d'une

substance quelconque, notamment l'eau à une température donnée). Pour cette raison, ces pressions partielles, qu'elles soient négligeables ou considérables, connues ou inconnues, peuvent être incorporées à la constante d'équilibre. Par conséquent, dans les cas pareils ce sont les pressions partielles équilibrées des réactifs gazeux qui doivent, seules, figurer dans l'expression (II.17). Ainsi, pour la réaction

$$CaCO_3(cr) = CaO(cr) + CO_2(g)$$

on a

$$K_P = P_{CO_2}$$

La constante d'équilibre chimique est fonction de la nature des réactifs et de la température; elle ne dépend ni de la pression (à condition que les pressions ne soient pas trop élevées), ni des concentrations, ni de la présence ou l'absence de corps étrangers.

Il est évident que plus fort est le décroissement de l'énergie de Gibbs, plus grande est la constante d'équilibre. Cette dépendance se traduit mathématiquement par une simple relation

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ = -RT \ln K = -4{,}576\ T \lg K, \quad \text{(II.20)}$$

permettant le calcul de K à partir de la grandeur ΔG° (ou ΔH° et ΔS°), pour calculer ensuite, en recourant à (II.16) ou (II.17), les concentrations équilibrées (pressions partielles) des réactifs.

Il faut souligner que la relation entre la variation standard de l'énergie de Gibbs d'une réaction et la constante d'équilibre de celle-ci est universelle. Elle est valable pour tout équilibre, qu'il s'agisse de la dissociation d'un électrolyte en solution (voir *Partie IV, Chapitre IV*) ou de l'équilibre entre un liquide en ébullition et sa vapeur saturante sèche (K étant la pression de vapeur à une température donnée) ou bien de l'équilibre soluté-solution saturée ($K = c_{sat}$). La combinaison des équations (II.20) et (II.15) permet également de trouver la constante d'équilibre pour une réaction électrochimique.

De cette manière, l'avantage que procure la mise en œuvre de la grandeur ΔG° se voit encore confirmer par un facteur peu négligeable. Il ressort directement de (II.20) qu'aux fortes valeurs négatives de ΔG° répond une valeur élevée de K, c.-à-d. la prédomination des produits de la réaction dans le mélange équilibré. Par contre, si $\Delta G^\circ \gg 0$, les produits de départ seront prépondérants dans le mélange équilibré. Par conséquent, on peut négliger dans le premier cas la présence des produits de départ; dans le second, celle des produits de la réaction. Enfin, si $\Delta G^\circ = 0$, on aura $K = 1$ et, conformément à l'équation (II.20), $c_D\ c_E \ldots \neq 0$, ce qui confirme les faits exposés à la page 67.

C'est ainsi que pour la réaction

$$2CH_4(g) = C_2H_2(g) + 3H_2(g)$$

$$\Delta H^\circ_{298} = 54{,}02 - 2\,(-17{,}88) = 89{,}78 \text{ kcal } (\textit{Tableau 1});$$

$$\Delta S^\circ_{298} = 48{,}00 + 3\cdot 31{,}195 - 2\cdot 44{,}53 = 52{,}725 \text{ UE } (\textit{Tableau 6}),$$

d'où ΔG°_T (cal) $= 89{,}780 - 52{,}725\,T$ et, en particulier, $\Delta G^\circ_{298} =$ $= 74{,}060$ kcal (cette dernière valeur coïncide avec celle trouvée d'après l'*Appendice I*: $49{,}827 + - 2\,(-12{,}146) = 74{,}09$ kcal). Dès lors, selon (II.20),

$$74060 = -\,4{,}576\cdot 298{,}2 \;\lg K_P,$$

d'où l'on tire

$$(K_P)_{298} = \frac{p_{C_2H_2}p^3_{H_2}}{p^2_{CH_4}} = 5{,}35\cdot 10^{-55},$$

c.-à-d. que l'équilibre est déplacé à gauche. Afin que l'on puisse mieux s'imaginer une grandeur de cet ordre, indiquons que si $(P_{\text{équil}})_{CH_4} = (P_{\text{équil}})_{H_2} = 1$ atm, on obtiendrait une concentration de C_2H_2 correspondant à une molécule contenue dans environ 10^{20} kilomètres cubes. Toutefois, $\Delta S \gg 0$; aussi l'équilibre est-il déplacé à droite aux températures élevées.

L'équation (II.20) peut être mise sous la forme suivante:

$$K = e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}}e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}}, \qquad \text{(II.21)}$$

où e est la base des logarithmes naturels. Cette équation, de même que (II.10), traduit les influences contraires qu'exercent sur l'équilibre le facteur enthalpique et le facteur entropique. Le premier exposant est fortement tributaire de la température, le second peut être considéré constant: à basses températures, c'est ΔH° qui joue le rôle prépondérant; aux températures élevées, c'est ΔS°. Le type de l'équation (II.21) traduit une forte sensibilité de la grandeur K aux valeurs de ΔH° et de ΔS°; même une faible variation de ces dernières entraîne une variation considérable de K et, conformément à (II.16), une modification notable de la composition du mélange équilibré.

Il convient de souligner une fois de plus que l'équation (II.20) est valable pour tout équilibre (à P, T = const) (liquide en ébullition-vapeur saturante, solution saturée-excès de soluté, etc., voir p. 263).

Notons en conclusion que les grandeurs ΔG et ΔG° sont liées aux équations

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c^d_D c^e_E \cdots}{c^a_A c^b_B \cdots} \qquad \text{(II.22)}$$

et

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{p_{\mathrm{D}}^{d} p_{\mathrm{E}}^{e} \cdots}{p_{\mathrm{A}}^{a} p_{\mathrm{B}}^{b} \cdots}, \qquad \text{(II.23)}$$

à partir desquelles, selon la définition de la grandeur ΔG°, on déduit la relation (II.20). Pour les réactions électrochimiques, on peut écrire, conformément à (II.14) et (II.15),

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\mathrm{D}}^{d} c_{\mathrm{E}}^{e} \cdots}{c_{\mathrm{A}}^{a} c_{\mathrm{B}}^{b} \cdots}. \qquad \text{(II.24)}$$

Les équations (II.22) et (II.23) ont reçu le nom d'*équation de Van't Hoff*, alors que l'équation (II.24) s'appelle *équation de Nernst*.

CHAPITRE IV

INFLUENCE EXERCÉE PAR LA VARIATION DES CONDITIONS SUR L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE

1. Principe de Le Chatelier

L'influence exercée par la variation des conditions sur l'état d'équilibre est définie par une règle qui a reçu le nom de *loi de Le Chatelier* (1884) ou *principe de l'équilibre mobile*. Il est énoncé comme suit : lorsqu'un système en équilibre vrai subit, de l'extérieur, une action résultant de la variation d'une condition quelconque déterminant la position de l'équilibre, il se voit déplacer dans le sens du processus dont le déroulement affaiblit l'effet de l'action produite. S'opposant à la variation produite, le système passe d'un état d'équilibre à un autre, répondant aux conditions nouvelles. Ce phénomène tient à ce que l'action extérieure exerce des effets différents sur les vitesses des deux processus opposés.

Le principe de Le Chatelier est également valable pour les systèmes équilibrés qui ne sont pas le siège de transformations chimiques (ébullition, cristallisation, dissolution, etc. ; voir *Partie IV*). Il ne s'étend pas aux systèmes en équilibre apparent, car la sortie d'un tel équilibre ne signifie autre chose que le déroulement d'un processus irréversible.

Examinons l'influence de différents facteurs sur l'équilibre chimique.

2. Influence de la température

Selon le principe de Le Chatelier, lorsqu'on assiste à deux processus opposés, le chauffage provoquera un déplacement de l'équilibre dans le sens du processus qui s'effectue avec absorption de chaleur; autrement dit, l'augmentation de température entraîne un accroissement de la constante d'équilibre d'un processus endothermique. Cette conclusion implique que la constante d'équilibre satisfasse aux expressions (II.16) et (II.17), c.-à-d. que dans leurs numérateurs doivent figurer les concentrations (pressions partielles) des

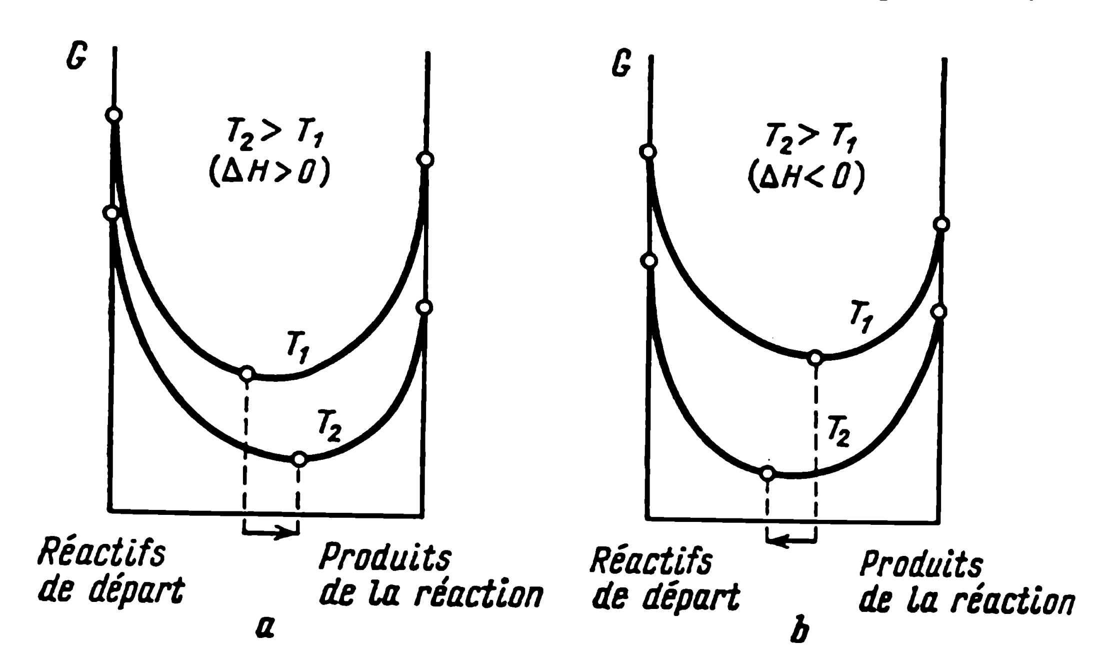


Fig. 30. Influence de la température sur l'équilibre chimique à P = const (schéma):
a — réaction endothermique; *b* — réaction exothermique

produits de la réaction. Un abaissement de température donne logiquement un résultat contraire : l'équilibre se déplace dans le sens du processus qui s'effectue avec dégagement de chaleur; autrement dit, le refroidissement favorise un processus exothermique et entraîne un accroissement de la constante d'équilibre de celui-ci.

Il découle de ce qui vient d'être exposé qu'afin de pouvoir juger de l'influence qu'exerce la température, il faut savoir l'effet thermique du processus étudié. On peut le trouver soit par voie expérimentale, soit à l'aide du principe de Hess.

Les conclusions auxquelles nous sommes arrivés peuvent être mises en relief par le graphique de la figure 30. La figure 30*a* représente un processus endothermique (à une température augmentée, l'équilibre se voit déplacer dans le sens des produits de la réaction); la figure 30*b* correspond à une réaction exothermique (le chauffage donne un résultat contraire).

Le *sens* de déplacement de l'équilibre par suite d'une variation de la température est déterminé par le *signe* de l'effet thermique. L'*importance* du déplacement de l'équilibre est déterminée par la *valeur* de l'effet thermique; plus grand est ΔH, plus considérable est l'influence de la température; par contre, si ΔH est voisin de zéro, la température ne retentira pratiquement pas sur l'équilibre (voir aussi p. 87 et suiv.). Bien que les effets thermiques varient peu avec la température, comme il a été déjà noté, il faut, en ce qui concerne l'équilibre chimique pour un très large intervalle de températures, prendre en considération une variation éventuelle de ΔH. Si la valeur absolue de ΔH est peu importante, il pourra se produire aussi un changement de signe de ΔH. On en déduit que la variation de température provoque le changement de signe du coefficient thermique de la constante d'équilibre.

Toutes ces conclusions découlent directement de l'équation (II.21), à l'aide de laquelle on peut déterminer quantitativement l'influence qu'exerce la température sur l'équilibre.

Les réactions de décomposition de composés chimiques s'effectuent généralement avec absorption de chaleur, celles de la synthèse, avec dégagement de chaleur. C'est la cause pour laquelle, par exemple, l'équilibre de la réaction

$$H_2 = 2H \qquad \text{(IX)}$$

se déplace à droite avec l'élévation de température et à gauche avec abaissement de température; en d'autres termes, le chauffage entraîne l'augmentation, dans le mélange équilibré, de la concentration en hydrogène naissant, alors que le refroidissement accroît la concentration en hydrogène moléculaire. La constante d'équilibre de cette réaction subit elle aussi une variation correspondante. Pour (IX), conformément aux équations (II.17) et (II.18), le degré de dissociation α est égal * à

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_P}{K_P + 4P}}. \qquad \text{(II.25)}$$

---

*	H_2 =	2H
Etat initial du système	1 mole	0 mole
Etat équilibré du système	$(1-\alpha)$ mole	2α moles
Quantité totale des réactifs	$(1+\alpha)$ moles	
Pressions partielles des réactifs au moment d'équilibre	$P\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$P\frac{2\alpha}{1+\alpha}$

Conformément à (II. 17),

$$K_P = \frac{p_H^2}{p_{H_2}} = \frac{\left(P\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{P\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = P\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}.$$

Il s'ensuit que $K_P = \alpha^2 (K_P + 4P)$ ou (II.25).

Etant donné que l'augmentation isobare de température entraîne l'accroissement de K_P, il en résulte un accroissement de α. La figure 31 montre la dépendance de α vis-à-vis de T sous différentes pressions (lignes *od* et *oc*; $P = 1$ atm). Plus solides sont les molécules du corps, plus forte est l'influence de la température sur les équilibres de ce genre.

L'équilibre de la réaction $2NO_2 = N_2O_4$ peut servir d'un autre exemple. On comprend aisément que le chauffage favorise la dissociation des molécules N_2O_4, le refroidissement, l'association des molécules NO_2. Cette réaction est de nature à faire office d'une bonne expérience didactique. C'est que le dioxyde d'azote est coloré en brun, tandis que le tétroxyde d'azote est incolore. Prenez un tube en U aux extrémités renflées en forme de boules et remplissez-le de dioxyde d'azote. Cela fait, plongez une des boules dans de l'eau chaude et l'autre, dans de l'eau froide ou de la glace en fusion.

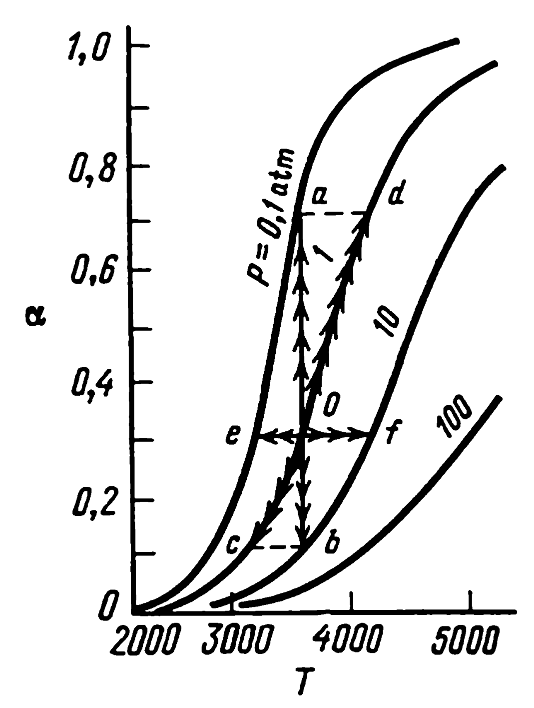


Fig. 31. Influence de la température T (K) et de la pression P (atm) sur le degré de dissociation α de l'hydrogène

Le changement de coloration du produit témoignera directement de l'influence qu'exerce la température sur l'équilibre en question.

Essayons d'établir maintenant la façon dont influe la température sur le sens de déplacement de l'équilibre dans les réactions (I) et (VII). Déterminons d'abord, en ayant recours à la loi de Hess, l'effet thermique de la réaction (I). A cette fin, il est possible de procéder de deux manières: soustraire à la somme des chaleurs de formation de CO et de H_2O la chaleur de formation de CO_2, ou bien déduire de la chaleur de combustion de H_2 la chaleur de combustion de CO. Nous obtiendrons comme résultat la grandeur $\Delta H = 9{,}84$ kcal/mole. Par conséquent, le chauffage déplacera l'équilibre de (I) à gauche, et le refroidissement, à droite (voir p. 40); en d'autres termes, avec l'élévation de température on observera dans le mélange la croissance de la teneur en oxyde de carbone et en vapeur d'eau, cette croissance n'étant d'ailleurs pas considérable vu la valeur pas très importante de ΔH.

L'importance de l'influence exercée par la température sur la réaction (VII) peut être appréciée d'après le phénomène suivant: aux

parois des chambres et des cheminées par lesquelles passent les produits de cette réaction, il y a dépôt du noir. L'explication vient d'elle-même: étant donné que le mélange de CO et CO_2, éliminé de la zone d'interaction, se refroidit en déplaçant ainsi l'équilibre à gauche, on en déduit que le dégagement de carbone est un phénomène exothermique. Cette explication peut également s'étendre à d'autres phénomènes. Par exemple, le charbon qui brûle donne une température plus grande en cas de soufflage intensif, par rapport à l'admission lente de l'air: le dioxyde de carbone résultant de l'oxydation du charbon n'a pas le temps, en cas de soufflage intensif, de se réduire en CO; dès lors, la réaction endothermique dont le déroulement dans les conditions d'un échange de chaleur embarrassé (le charbon est un mauvais conducteur de chaleur) provoque un abaissement de température, n'a pas lieu en l'occurrence.

Le caractère de l'influence qu'exerce la température sur l'équilibre pourrait également être examiné en partant de l'équation (II.10), en se guidant sur le signe et la valeur absolue de ΔS. Car, à l'équilibre, $\Delta G = 0$ et de ce fait, à $\Delta S < 0$, on a aussi $\Delta H < 0$, alors qu'à $\Delta S > 0$, on a aussi $\Delta H > 0$. Cette considération n'est pas négligeable, car le signe de ΔS et l'ordre de cette grandeur sont faciles à déterminer.

Réactions intervenant aux températures élevées. En procédant à l'étude de l'influence qu'exerce la température sur une réaction donnée, il ne faut pas perdre de vue non seulement l'effet produit par le facteur entropique, qui va croissant avec l'élévation de température, mais aussi l'éventualité d'un brusque changement de stabilité de différents corps.

En plus, l'élévation de température est de nature à déclencher des processus nouveaux. En voici deux exemples. L'équilibre de la réaction

$$^1/_2N_2 + {}^1/_2O_2 = NO$$

se déplace à droite avec l'élévation de température (pour cette réaction $\Delta H > 0$), c.-à-d. que le chauffage provoque un accroissement de la teneur du mélange équilibré en oxyde d'azote (la réaction est opérée à l'arc électrique). Toutefois, si nous essayions d'effectuer ladite réaction à une température encore plus haute, le rendement en NO, après avoir passé par un maximum situé à 3500 K environ (à peu près 8 % de NO), accuserait un déclin à toute nouvelle augmentation de température pour s'abaisser jusqu'à 4 % environ à $T = 5000$ K (au lieu d'atteindre 20 %) (fig. 32). Ce n'est là qu'une contradiction apparente au principe de Le Chatelier. Aux températures très hautes la dissociation des molécules s'accentue, surtout des molécules d'oxygène: l'énergie de liaison pour O_2 est inférieure à celle pour N_2. En effet, à 3000 K l'oxygène se dissocie à 10 %, alors que l'azote ne le fait qu'à 0,1 %. La dissociation donne lieu à une dépense « détournée » de l'oxygène et par ce biais à la diminution du rendement en NO (fig. 32).

Lorsqu'on examine la possibilité de réaliser la synthèse de l'ammoniac aux températures très hautes, il faut prendre en considération l'influence qu'exerce sur l'équilibre la dissociation de l'hydrogène et l'interaction de l'hydrogène naissant avec l'azote, cette interaction entraînant un accroissement du rendement en ammoniac avec la température.

Aux températures de l'ordre de milliers et dizaines de milliers de degrés la vitesse des processus devient si importante que l'inhibition n'existe pratique-

ment pas, c.-à-d. que les problèmes liés à la vitesse se trouvent effacés; dans ces conditions la réactivité des corps est essentiellement déterminée par les phénomènes énergétiques intervenant dans les processus. On ne doit pas en conclure qu'il y aura simplicifation du comportement chimique des corps. Il suffira d'invoquer le fait que les phénomènes de vaporisation et de sublimation intervenant aux températures élevées donnent lieu à des transformations chimiques. Concurremment avec l'accentuation de la dissociation et la simplification des particules (on observe notamment la formation de diverses entités diatomiques, telles que C_2, OH, CaCl, SiO, AlO, MgN, SO, etc.), on assiste à la formation de particules plus complexes (résultant par exemple de la dimérisation), leurs concentrations augmentant fréquemment avec la température; en outre, de nombreux radicaux acquièrent des propriétés de molécules. C'est ainsi que dans les vapeurs d'aluminofluorure de lithium portées à une température élevée on

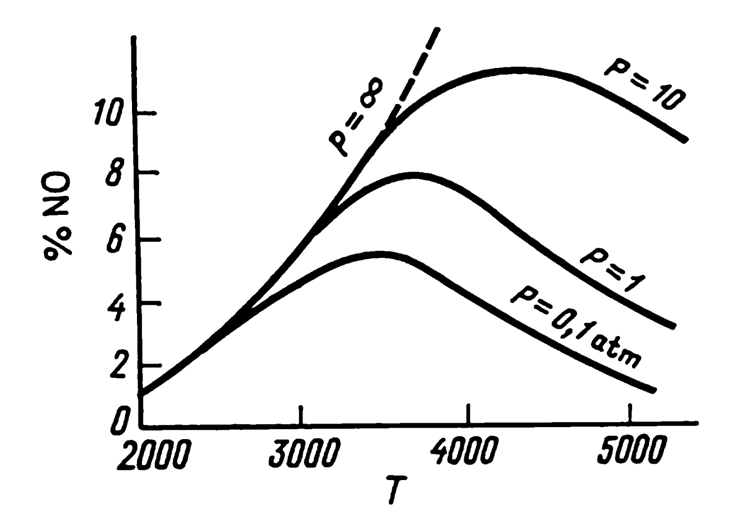


Fig. 32. Relation entre le rendement en NO dans la réaction

$$^1/_2N_2 + {}^1/_2O_2 = NO$$

d'une part et la température *T* (K) et la pression *P* (atm), d'autre part

trouve, en dehors des molécules $LiAlE_4$, les particules LiF, $(LiF)_2$, AlF_3. Dans les vapeurs de carbure de silicium maintenues aux températures élevées sont enregistrées, en plus des molécules SiC, les particules Si_2, Si_3, SiC_2, Si_3C, Si_2C_2, Si_2C_3; les vapeurs de V_2O_5 contiennent, parmi d'autres, les particules V_4O_{10}, V_4O_8, V_6O_{14}, V_6O_{13}, V_2O_4. Plus haute est la température, plus grande est la teneur en particules dans lesquelles les éléments ont les degrés d'oxydation qui leur sont impropres. Dès lors, l'idée de la vapeur, qui présente cet état d'agrégation comme un milieu pauvre en phénomènes, est un concept dépassé. La diversité des particules est particulièrement grande dans une vapeur ionisée.

L'existence de particules grossies dans les vapeurs maintenues aux températures élevées a pour cause l'intervention dans leur formation d'atomes (ou radicaux) à valences insaturées, la formation de produits des réactions entre dipôles [par exemple, $(LiF)_2$], la formation de particules excitées (Mg_2), etc.

La complexité et les particularités inhérentes à la variation de la composition sont déterminées par les rapports entre les valeurs des chaleurs de dissociation, de vaporisation, de sublimation, de dimérisation et les valeurs des autres paramètres du processus.

Considérons à titre d'exemple les particules relativement simples que sont les molécules H_2O. Dans la vapeur d'eau on pourrait déceler, dès les températures de l'ordre de 2000 °C, les particules H_2, O_2, OH, H et O, alors qu'aux tempé-

ratures plus hautes ce seraient de multiples produits de l'ionisation de OH, H et O. Ces phénomènes sont également caractéristiques des autres systèmes. Ainsi, dans la rangée de particules $CaCl_2$ — $CaCl^+$ — Ca^0 — Ca^+ — Ca^{2+} l'élévation de température fait progressivement disparaître celles qui sont situées à gauche.

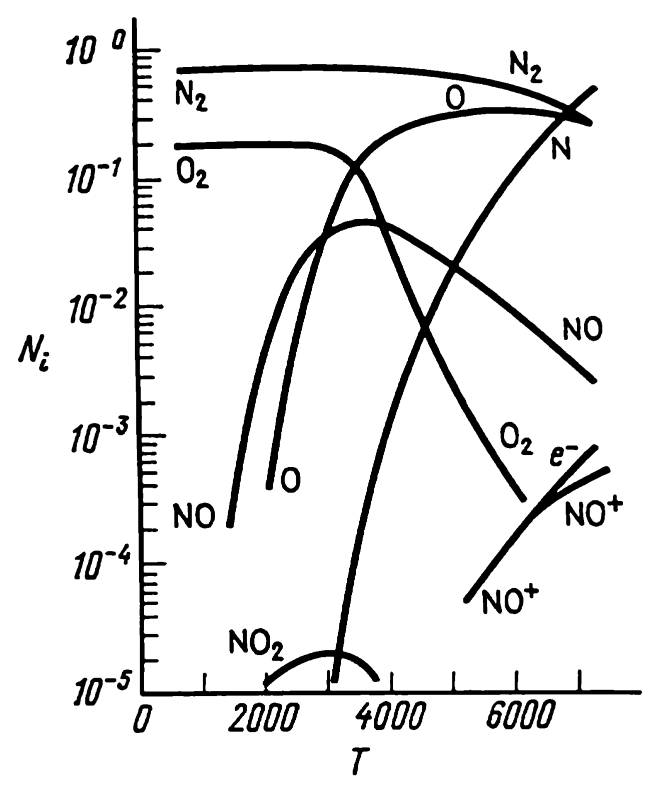


Fig. 33. Relation entre la composition équilibrée de l'air (mélange azote-oxygène), en fractions molaires N_i, et la température T (K)

La figure 33 présente les résultats fournis par un calcul de la dissociation thermique de l'air sous pression atmosphérique. Il en est de même pour la vapeur d'eau. Ainsi, dans un mélange équilibré à $T > 3600$ K, la concentration des groupements oxhydriles, fragiles aux températures ordinaires, se trouve supérieure à celle des molécules d'eau, stables dans les conditions normales, c.-à-d. qu'aux températures indiquées ces groupements sont plus stables que la vapeur d'eau.

3. Influence de la pression

La pression ne fait pas varier la constante d'équilibre, car, selon (II.20), elle ne dépend que de la température; par conséquent, c'est ΔG (et non point ΔG°) qui varie avec la pression.

Selon le principe de Le Chatelier, la compression déplace l'équilibre chimique dans le sens du processus provoquant la diminution de volume, alors que l'abaissement de pression déplace l'équilibre dans le sens contraire. De cette manière, le *sens* de déplacement de l'équilibre sera déterminé par le *signe* de ΔV. A savoir, l'augmentation de pression déplacera l'équilibre des réactions (IV) et (VII) à gauche, celui des réactions (II) et (V), à droite (fig. 34). Il est évident qu'en

procédant au calcul de ΔV, on peut négliger le volume des réactifs non gazeux.

Afin de pouvoir déterminer l'*importance* du déplacement de l'équilibre, il faut savoir la valeur absolue de ΔV. Si, par exemple, les réactions

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 \qquad \text{(X)}$$

et

$$CO + 2H_2 = CH_3OH \qquad \text{(XI)}$$

sont influencées d'une manière presque identique par l'augmentation de pression, son effet sera moins considérable en cas de la réaction

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

Ce n'est pas par hasard que le mot « presque » s'est glissé dans la phrase précédente. Sous des pressions ordinaires, une molécule-gramme de tout gaz occupe, à une température donnée, pratiquement

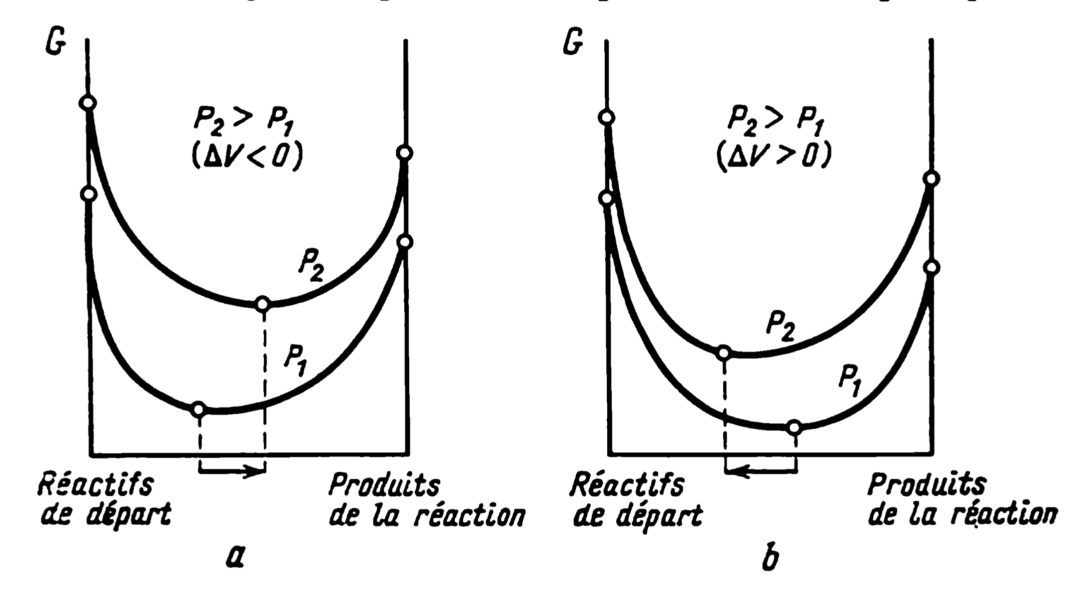


Fig. 34. Influence de la pression sur l'équilibre chimique à T = const (schéma) : *a* — réaction donnant lieu à une réduction de volume ; *b* — réaction donnant lieu à une augmentation de volume

un même volume. De ce fait, si les réactions (X) et (XI) étaient opérées sous des pressions peu élevées, elles provoqueraient des variations de volume identiques : dans les deux réactions la quantité des produits finals est de 2 moles inférieure à celle des corps de départ. Mais sous de hautes pressions, de l'ordre de plusieurs centaines d'atmosphères (l'avantage d'un tel régime découle du principe de Le Chatelier), les caractères individuels de chaque gaz commencent à se faire sentir, à savoir les différences des écarts que présentent les propriétés des gaz par rapport à celles du gaz parfait, notamment en ce qui concerne la compressibilité ; c'est pourquoi, aux pressions très

élevées, ΔV dans les réactions (X) et (XI) ne seront pas tout à fait identiques (quoique les Δn^g soient égales).

L'accroissement de pression réduit le degré de dissociation des gaz ($\Delta V < 0$). Ainsi, conformément à l'équation (II.22), la compression déplace l'équilibre de la réaction (IX) à gauche, alors que l'abaissement de pression le déplace à droite (lignes *ob* et *oa* dans la figure 31). Dans les cas de ce genre, c.-à-d. lorsque l'augmentation de pression et de température donne des résultats contraires, il faut effectuer, pour atteindre un même état, une seule modification de la pression ou de la température. Cette conclusion découle aussi de la figure 31 (décalages *of* et *oe*).

Plus petite est la valeur absolue de ΔV, plus faible est l'influence qu'exerce la pression sur l'équilibre. Aussi la pression n'influe-t-elle pas sur l'équilibre de la réaction (I). Toutefois, strictement parlant, cette remarque n'est valable que s'il s'agit des pressions pas très élevées. Or, en nous demandant si la pression influencera cet équilibre à $P = 500$ atm, nous devrions donner une réponse affirmative. De prime abord, le phénomène en question se prête aisément à l'explication suivante: à $P = 500$ atm la vapeur d'eau sera condensée, alors que le volume du liquide peut être négligé; par conséquent, le déroulement de la réaction vers la droite provoquera une forte diminution de volume. Mais rappelons-nous le régime du processus: il intervient aux températures dépassant la température critique de l'eau! Dans ce cas, l'équilibre sera déplacé à droite, mais d'une façon insignifiante et pour une autre cause. Les degrés d'écart que présentent les molécules non polaires CO_2 et H_2 et les molécules polaires CO et H_2O par rapport aux propriétés des gaz parfaits sont inégaux; c'est pourquoi la réaction donnera lieu à une certaine variation de volume (diminution en l'occurrence). On en déduit qu'aux pressions élevées l'augmentation de pression déplacera l'équilibre à droite.

La raison pour laquelle nous avons insisté sur ces exemples consiste dans le fait qu'à l'heure actuelle on fait de plus en plus souvent appel aux hautes et ultra-hautes pressions. Compte tenu de cette circonstance, on ne saurait considérer que l'égalité $\Delta n^g = 0$ puisse être la preuve de l'invariabilité du volume au cours du processus. Car l'identité des critères $\Delta V = 0$ et $\Delta n = 0$ ne se justifie, strictement parlant, que pour les gaz parfaits.

Voici un autre exemple. Comment la dissociation des carbonates, des oxydes, des sulfures et d'autres composés sera-t-elle influencée par le vide? Etant donné que pour les réactions pareilles à

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

et

$$2Ag_2O = 4Ag + O_2$$

$\Delta V > 0$, le décroissement de pression sera un facteur favorable.

Nous avons déjà signalé qu'il est permis de négliger le volume de la phase condensée. Il faut cependant tenir compte du fait qu'aux pressions ultra-hautes le volume des gaz devient commensurable avec le volume des solides et des liquides (voir p. 159), en dehors même des cas où les gaz ne figurent point parmi les réactifs, les modifications allotropiques telles que

$$C\,(\text{graphite}) = C\,(\text{diamant})$$

pouvant servir d'exemple. Il y a lieu de noter que, ΔV étant infinitésimale en l'occurrence, il faudra mettre en jeu, même pour effectuer un déplacement insignifiant de l'équilibre vers la droite, une variation (augmentation) assez considérable de la pression, étant donné que la densité du diamant (3,5 g/cm^3) n'est que légèrement supérieure à celle du graphite (2,2 g/cm^3).

Afin de pouvoir prédire avec précision l'influence de la pression sur l'équilibre des réactions, surtout de celles intervenant sous de hautes pressions et dans un intervalle de pressions étendu, on doit faire entrer en ligne de compte la variation de la valeur de ΔV avec P; si, par exemple, la valeur absolue de ΔV va décroissant au fur et à mesure de l'augmentation de pression, on assistera également à une diminution de l'effet produit par la pression.

A ce qui vient d'être dit, il reste d'ajouter peu de chose: la combinaison de hautes températures avec une forte pression ouvre de nouvelles perspectives. La preuve en est la synthèse de multiples substances ainsi que de nouvelles variétés de divers composés, dont BN et SiO_2.

4. Influence de la concentration

Selon le principe de Le Chatelier, l'introduction dans un système en équilibre d'une quantité supplémentaire d'un réactif quelconque déplace l'équilibre dans le sens de la réaction provoquant le décroissement de la concentration de celui-ci. C'est pourquoi l'excès d'un (ou des) corps de départ déplace l'équilibre à droite, augmentant le taux de conversion des autres réactifs; l'addition d'un (ou des) produit de la réaction déplace l'équilibre à gauche, freinant ainsi son déroulement. Par exemple, un excès d'oxygène accroît le taux de conversion de SO_2 en SO_3 lors de la synthèse de l'anhydride sulfurique par le procédé de contact: l'augmentation de la concentration des molécules accélère la réaction qui en a besoin, la constante d'équilibre restant inchangée, car, pour la réaction en question, elle ne dépend que de la température. Si le *sens* de déplacement de l'équilibre au cours de la réaction est déterminé par le choix du réactif à engager en excès, l'*importance* du déplacement de l'équilibre, pour une proportion donnée du réactif, sera déterminée par la valeur des coefficients stœchiométriques.

Envisageons une réaction intervenant en solution aqueuse

$$FeCl_3 + 3KSCN \rightleftarrows Fe(SCN)_3 + 3KCl$$

L'addition de $FeCl_3$ ou de KSCN au mélange équilibré provoquera un déplacement de l'équilibre à droite, phénomène qui se met facilement en évidence grâce à l'intensification de la coloration (due à l'accroissement, en solution, de la proportion des molécules colorées de sulfocyanure de fer). Par contre, l'introduction de KCl dans la solution déplace l'équilibre dans le sens des corps de départ et la coloration devient moins intense. Conformément à l'équation (II.16), la constante d'équilibre de cette réaction s'écrira

$$K_c = \frac{c_{Fe(SCN)_3} c^3_{KCl}}{c_{FeCl_3} c^3_{KSCN}}.$$

L'expression est mise sous une forme qui montre non seulement le sens mais aussi l'importance du déplacement de l'équilibre. La variation de la concentration en KCl ou en KSCN provoquera un déplacement plus important de l'équilibre que la modification de la concentration en $Fe(SCN)_3$ ou en $FeCl_3$, les coefficients stœchiométriques de KSCN et KCl étant, dans l'équation de la réaction, trois fois plus grands que ceux de $FeCl_3$ et $Fe(SCN)_3$.

Dans bien des cas, le déplacement de l'équilibre dans le sens de la formation des produits de la réaction peut être aussi effectué en les éliminant de la zone de réaction, c.-à-d. en les faisant combiner en vue de les faire passer sous la forme de substances peu dissociables, peu solubles ou non volatiles.

C'est ainsi que l'introduction dans un système en équilibre qu'est

$$CH_3OH + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOCH_3 + H_2O$$

de corps avides d'eau (tels que H_2SO_4) permet de déplacer cette réaction vers la droite.

5. Influence d'un gaz inerte

Ajouté à un système en équilibre (à P = const), un gaz inerte fait diminuer les concentrations (pressions partielles) des réactifs. Si une réaction provoque une diminution de volume (cas de la synthèse de l'ammoniac), l'équilibre se déplacera dans le sens de la formation des corps de départ ; par contre, dans les réactions entraînant un accroissement de volume, la dilution par un gaz inerte favorisera l'intégralité de la réaction. Enfin, si $\Delta V = 0$, le système demeurera insensible à la présence d'un gaz inerte. Ces conclusions découlent aussi directement de la loi de Dalton. En effet, il ressort de l'équation (II.18) que, pour une pression donnée, l'effet produit par la

dilution (décroissement de N_i) est similaire à celui qui résulte de la diminution de la pression totale P_{tot} régnant dans le système, pour une composition donnée.

6. Conditions optimales pour la réalisation d'un processus

L'analyse de l'influence exercée par la température, la pression, le rapport entre réactifs permet de choisir, pour chaque processus, un régime optimal.

Si, par exemple, la réaction est exothermique et se déroule avec diminution de volume, il faudra, pour obtenir un rendement maxi-

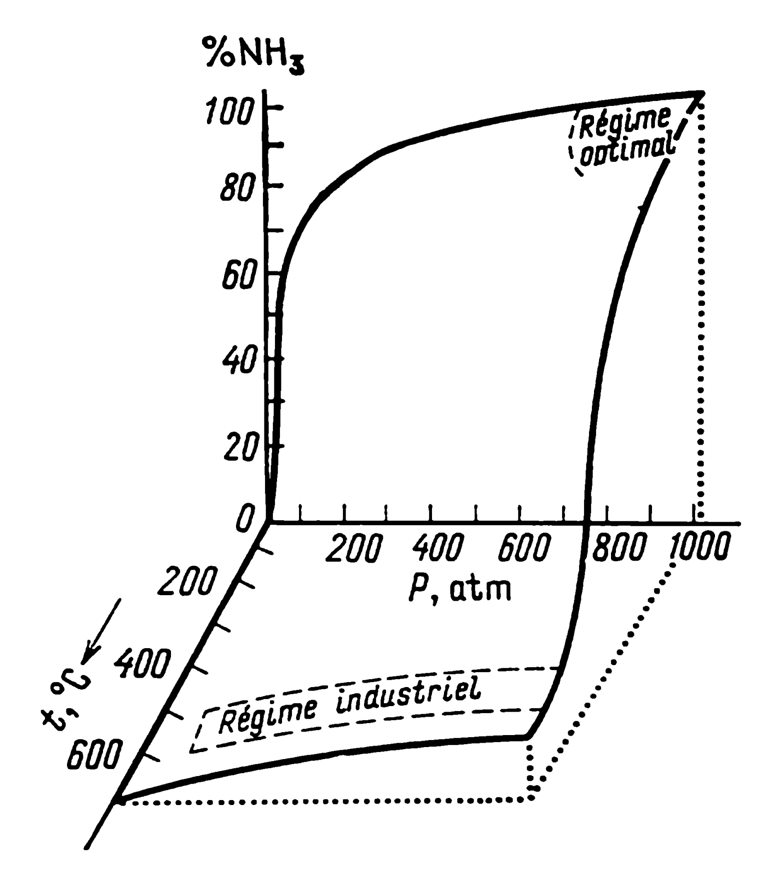


Fig. 35. Dépendance du rendement en ammoniac dans la réaction

$$^1/_2N_2\ (g) + {}^3/_2H_2\ (g) = NH_3\ (g)$$

vis-à-vis de la température et de la pression

mal en produits de la réaction, appliquer de basses températures alliées à de hautes pressions (fig. 35).

Evoquant le rapport optimal entre réactifs, on doit tenir présent à l'esprit ce qui suit : si, pour une raison quelconque, à la dépense de

l'un d'eux sont assignées des limites, l'accroissement de la concentration en coréactifs permettra d'augmenter son taux d'utilisation; il sera d'autant plus grand que l'incorporation de l'autre réactif est plus importante. Il ne faut pas d'ailleurs perdre de vue non seulement les difficultés liées à l'élimination, à partir du mélange en équilibre, de l'excès du réactif non entré en réaction, mais aussi la nécessité de respecter les rapports stœchiométriques dans le mélange, si l'on veut obtenir un rendement maximal en produits de la réaction. Ainsi, quand on effectue la synthèse de l'oxyde d'azote à partir de l'air et non point du mélange stœchiométrique azote-oxygène ($N_2 : O_2 = 1 : 1$), le rendement en NO se voit baisser, l'importance de la diminution du rendement étant la même, qu'il s'agisse de l'air ($N_2 : O_2 = 4 : 1$) ou d'un mélange enrichi en oxygène, si dans ce dernier $N_2 : O_2 = 1 : 4$.

Le choix définitif des conditions exige de faire entrer en ligne de compte leur influence sur la vitesse de la réaction (voir *Partie III*). Sous ce rapport, on fait une distinction entre les *degrés théorique et pratique d'intégralité d'une réaction.* Le premier traduit l'établissement de l'équilibre dans le système (abscisses des minimums sur les courbes des figures 22, 30 et 34), c.-à-d. qu'il traduit le taux de conversion facilement déterminable sur la base de l'expression pour la constante d'équilibre d'un processus donné. Or, les réactions n'aboutissent pas toujours à l'équilibre, il s'en faut de beaucoup; la lenteur du nombre de processus en est responsable. Il est vrai que les catalyseurs se prêtent à l'accélération des réactions, mais dans ces cas aussi elles n'atteignent fréquemment pas l'équilibre. A cet égard, il faut tenir compte de l'éventualité d'une influence opposée, exercée par un facteur donné sur la statique et la cinétique du processus.

L'influence opposée qu'exerce l'augmentation de température sur l'équilibre des processus endothermique et exothermique, d'une part, et l'influence, favorable en règle générale, qu'exerce l'élévation de température sur la vitesse du processus, d'autre part, nous portent à la conclusion qu'un régime à hautes températures sera optimal dans le premier cas. Quant au second cas, il faut prendre en considération l'efficacité des influences contraires; pourtant, la mise en œuvre d'un catalyseur actif permet souvent, sans compromettre la vitesse de la réaction, d'opter pour un régime à basses températures: les réactions catalytiques exothermiques (X) (voir fig. 35) et (XI) peuvent servir d'exemple.

En discutant de l'influence exercée par l'augmentation de pression et l'introduction d'un gaz inerte, il ne faut pas perdre de vue non seulement les déplacements de l'équilibre dans les sens opposés que provoquent ces facteurs, mais aussi le fait que le premier d'entre eux accélère généralement la réaction, alors que le second la ralentit.

CHAPITRE V

RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION

Toutes les réactions peuvent être divisées en deux groupes: le premier englobe les réactions dans lesquelles le degré d'oxydation des atomes reste inchangé, le second embrasse les réactions où il change. Dans le premier se classent les réactions d'échange (de double décomposition), certaines réactions de synthèse et de décomposition. A l'encontre de celles-ci, le déroulement des réactions d'oxydo-réduction donne lieu à un déplacement ou un transfert complet d'électrons d'un atome (ion) à un autre, à savoir du réducteur à l'oxydant. A titre d'exemple de réactions du premier groupe on peut citer les processus

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$

$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2$$

et

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

comme exemple de celles du second groupe, la réaction

$$SnCl_2 + 2FeCl_3 = SnCl_4 + 2FeCl_2$$

Dans les trois premiers processus les mêmes particules * entrent dans la composition tant des corps de départ que des produits de la réaction, dans le quatrième le jeu des particules n'est plus le même, car le déroulement du processus de gauche à droite implique l'augmentation du degré d'oxydation de l'étain et le décroissement du degré d'oxydation du fer: il y a eu oxydation de Sn^{2+} en Sn^{4+} et, simultanément, réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+}.

On pourrait citer des exemples de différentes réactions d'oxydo-réduction non seulement ioniques mais d'autres types aussi. Elles sont toutes accompagnées d'un changement du degré d'oxydation: son accroissement traduit le phénomène d'oxydation, son décroissement, celui de la réduction. Le système oxydo-réducteur le plus simple est représenté par l'électrolyseur: la cathode fait office de réducteur; l'anode, d'oxydant (l'électrolyse est le procédé d'oxydo-réduction universel et le plus efficace).

Les réactions d'oxydo-réduction jouent un rôle extrêmement important. On compte parmi elles les phénomènes de combustion, la synthèse de diverses substances (dont des métaux et des acides), aussi bien que les processus électrochimiques, la respiration, la photosynthèse, le fonctionnement du système nerveux, etc.

---

* Au sujet des réactions d'échange intervenant en solution voir p. 208 et suiv.

On peut juger du pouvoir oxydo-réducteur des éléments et des composés en se guidant sur le système périodique des éléments de Mendéléev.

Les oxydants types sont : a) corps simples dont les atomes présentent une forte électronégativité (éléments appartenant aux groupes VIA et VIIA) ; parmi ceux-ci le plus actif est le fluor ; l'oxygène et le chlore méritent eux aussi d'être signalés à cet égard ; b) ions qui ont cédé un ou des électrons : cations simples au degré d'oxydation supérieur ou élevé, tels que $\overset{+4}{Pb}$, $\overset{+3}{Fe}$, $\overset{+3}{Tl}$, $\overset{+1}{Cl}$, et anions complexes dans lesquels l'élément le plus électropositif présente un degré d'oxydation supérieur ou considérable, tels que $(\overset{+6}{Cr}O_4)^{2-}$, $(\overset{+6}{Cr}_2O_7)^{2-}$, $(\overset{+5}{N}O_3)^-$, $(\overset{+7}{Mn}O_4)^-$, $(\overset{+6}{S}O_4)^{2-}$, $(\overset{+5}{Cl}O_3)^-$, $(\overset{+7}{Cl}O_4)^-$, $(\overset{+5}{Bi}O_3)^-$, $(\overset{+4}{Pb}O_2)^{2-}$, $(\overset{+1}{Cl}O)^-$, $(\overset{+5}{Br}O_3)^-$.

Les solutions d'acides sont des oxydants plus forts que les solutions de leurs sels, le pouvoir oxydant des premières étant d'autant plus considérable que leur concentration est plus élevée. Ainsi, KNO_3(s) ne manifeste presque aucun pouvoir oxydant (pour peu qu'un réducteur très fort ne soit engagé), une solution diluée de HNO_3 est un oxydant faible, alors que l'acide nitrique concentré est un oxydant des plus énergiques. Parmi les oxydants on classe aussi des peroxydes de métaux. L'accroissement du degré d'oxydation ne se traduit pas toujours par l'accentuation du pouvoir oxydant. C'est ainsi que $H\overset{+1}{Cl}O$ est un oxydant plus fort que $H\overset{+7}{Cl}O_4$.

Les réducteurs types sont : a) éléments dont les atomes présentent l'électronégativité la plus faible (éléments appartenant aux sous-groupes principaux des groupes I et II) ; b) anions, qui peuvent être simples, tels Cl^-, S^{2-}, aussi bien que complexes, dans lesquels l'élément le plus électronégatif n'a pas son degré d'oxydation limite, comme c'est le cas de $(\overset{+4}{S}O_3)^{2-}$, $(\overset{+3}{N}O_2)^-$; c) cations dont le degré d'oxydation est susceptible d'augmenter, tels que Ge^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Ti^{3+} ; d) certains corps portés aux températures élevées, tels que C, CO, H_2.

On utilise également en tant que réducteurs, à chaud, le magnésium, l'aluminium, le zinc, le fer et quelques autres métaux. Le pouvoir réducteur d'un métal est d'autant plus grand que son potentiel d'ionisation est plus faible.

Les composés natifs sont les plus stables (quelques nitrates, mais non point HNO_3, des sulfates, mais non point H_2SO_4, etc.).

Les substances renfermant des éléments aux degrés d'oxydation maximal ne peuvent respectivement être qu'exclusivement des oxydants ou uniquement des réducteurs ; les substances renfermant des éléments ayant un degré d'oxydation intermédiaire peuvent être aussi bien des oxydants (à l'égard d'un réducteur plus énergique qu'ils ne le sont) que des réducteurs (par rapport à un oxydant plus énergique en comparaison d'eux-mêmes). Parmi les premières se classent les composés oxygénés supérieurs, tels que PbO_2, H_2SO_4,

HNO_3, $K_2Cr_2O_7$; aux secondes se rapportent H_2S et NH_3; aux dernières appartiennent H_2SO_3 et HNO_2. En effet, on a par exemple

$$SO_3^{2-}(s) + 2S^{-}(s) = 3S^0\ (\text{rhomb}) + 3H_2O(l), \quad \Delta G^\circ_{298} = -\ 94{,}59\ \text{kcal}$$

mais

$$Cl_2^0(g) + SO_3^{2-}(s) + H_2O(l) = SO_4^{2-}(s) + 2Cl^{-}(s) + 2H^{+}(s),$$
$$\Delta G^\circ_{29} = -\ 67{,}92\ \text{kcal}$$

Un faible oxydant ne manifeste son pouvoir oxydant que face à un réducteur énergique; un réducteur passif n'entre dans des réactions d'oxydo-réduction que sous l'effet d'un oxydant fort.

La notation des réactions d'oxydo-réduction indique généralement le nombre d'électrons cédés par l'oxydant au profit du réducteur. Il est admis d'*identifier conventionnellement* l'oxydation à la *perte* d'électrons et la réduction, au *gain* d'électrons, c.-à-d. faire abstraction de la structure des particules, de la nature de la liaison chimique qu'elles renferment et du mécanisme de la réaction en cours. Afin de simplifier la notation, on n'indique d'habitude que les degrés d'oxydation sujets à des variations. L'attribution des propriétés oxydo-réductrices aux molécules est elle aussi conventionnelle. En réalité, ce sont, en règle générale, les atomes (ions) qui jouissent de ces propriétés. Ainsi, il est admis de considérer le permanganate ($KMnO_4$) comme un oxydant énergique, bien qu'il s'agisse en fait de l'ion $(MnO_4)^-$, et plus précisément de Mn^{7+}.

L'interprétation du phénomène d'oxydo-réduction en tant qu'un simple transfert d'électrons n'est la plupart du temps qu'un expédient convenable facilitant la présentation de l'équation de la réaction et le choix des coefficients. Ainsi, on ne saurait admettre que pour la forme que dans la réaction

$$\overset{0}{Zn} + {}^1/_2\overset{0}{O_2} = \overset{+2\,-2}{ZnO} \qquad (2e^-\ \text{de } Zn \text{ vers } O)$$

l'atome de zinc perde deux électrons au profit de l'atome d'oxygène. Car il ne peut y avoir point du tout d'ions monoatomiques à plusieurs charges, notamment O^{2-}, et à plus forte raison dans le voisinage immédiat d'un cation. En réalité, la liaison qui s'établit entre le zinc et l'oxygène dans la molécule ZnO est polaire: d'après les données expérimentales sur cette molécule, la charge effective localisée sur le zinc est égale à $+1{,}2$ environ, c.-à-d. qu'elle est presque deux fois inférieure à la charge $+2$. (En s'inspirant de ces données, pour ne citer qu'elles, on peut conclure que les charges effectives sont, en règle générale, nettement inférieures aux degrés d'oxydation.)

Dans les molécules CH_4, CH_3OH, HCOH, HCOOH et CO_2 le

carbone est tétravalent et les différences qui marquent les liaisons par lesquelles il s'est combiné ne sont, certes, pas tellement considérables pour que l'on puisse admettre que le jeu de degrés d'oxydation pouvant se présenter dans ces molécules et allant de —4 à +4 traduise la structure véritable de son atome.

1. Etablissement des équations de réactions

Pour des raisons de facilité et d'unification dans la notation des processus d'oxydo-réduction, il est utile de respecter un ordre bien déterminé : lorsqu'il s'agit des corps de départ, convenons-nous d'écrire d'abord le réducteur (le corps qui s'oxyde), puis l'oxydant (le corps qui se réduit), ensuite, là où cela est nécessaire, le milieu ; lorsqu'il s'agit des produits de la réaction, nous écrirons d'abord le produit résultant de l'oxydation du réducteur, puis le produit résultant de la réduction de l'oxydant, ensuite les autres corps.

Au cours de l'établissement de l'équation on met en évidence si l'eau intervient dans la réaction ou qu'elle en résulte ; écrivons-la en fin de la notation. Notons sous ce rapport que l'eau est souvent dépensée au cours de la réaction

$$\overset{-2}{O} + H_2O = 2OH^-$$

ou s'obtient à titre de produit final

$$\overset{-2}{O} + 2H^+ = H_2O$$

(étant donné que les entités $\overset{-2}{O}$ ne peuvent apparaître à l'état libre). Dans la grande majorité des cas on peut considérer que dans la molécule d'eau le degré d'oxydation des éléments reste inchangé. De rares exceptions sont les processus où l'eau subit l'action ou d'un oxydant très fort (tel que le fluor) ou d'un réducteur très énergique (tel que les ions H^-).

Afin de pouvoir établir une équation d'une réaction d'oxydo-réduction, il faut savoir les formules chimiques des réactifs et des produits de la réaction (elles sont souvent déterminées par voie expérimentale). On procède tout d'abord au choix des coefficients pour les corps dont les atomes changent leurs degrés d'oxydation ; pour ce faire, on se base sur le fait que le nombre des électrons cédés par le réducteur doit être égal à celui des électrons reçus par l'oxydant.

Analysons l'établissement de l'équation d'une réaction d'oxydo-réduction en prenant comme exemple l'oxydation du sulfure d'hydrogène par le permanganate de potassium, opérée en milieu acide.

1. A l'issue de la réaction la solution de couleur framboise devient incolore (par suite du passage du manganèse d'un état au degré d'oxydation +7 à un état au degré d'oxydation +2) et un trouble apparaît (précipitation du soufre). Il s'ensuit que les réactifs et leurs

degrés d'oxydation répondent à la notation

$$\underset{\text{réducteur}}{H_2\overset{-2}{S}} + \underset{\text{oxydant}}{K\overset{+7}{Mn}O_4} + \underset{\text{milieu}}{H_2SO_4} \rightarrow \overset{0}{S} + \overset{+2}{Mn}SO_4$$

2. Le degré d'oxydation du soufre se voit augmenter de 2 unités, alors que celui du manganèse diminue de 5 unités. Le bilan de l'« échange électronique » se présente donc comme suit:

		facteur
oxydation	$\overset{-2}{S} - 2e^- = \overset{0}{S}$	5
réduction	$\overset{+7}{Mn} + 5e^- = \overset{+2}{Mn}$	2

A l'aide des facteurs trouvés nous pouvons égaliser les nombres des électrons cédés par le réducteur et acquis par l'oxydant, pour trouver les coefficients principaux figurant dans l'équation de la réaction:

$$5\underset{\boxed{2}}{H_2\overset{-2}{S}} + 2\underset{\boxed{5}}{K\overset{+7}{Mn}O_4} + H_2SO_4 \rightarrow 5\overset{0}{S} + 2\overset{+2}{Mn}SO_4$$

3. Apportons des corrections en tenant compte du nombre d'atomes de chaque élément dans les deux parties de l'équation (pour le moment, sans tenir compte de l'oxygène et de l'hydrogène):

$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5S + 2MnSO_4 + K_2SO_4$$

4. Achevons la notation de l'équation de la réaction en vérifiant le nombre d'atomes d'hydrogène dans les corps de départ et dans les produits de la réaction et en déterminant en même temps le nombre de molécules d'eau:

$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5S + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O \quad \text{(XII)}$$

5. Enfin, vérifions la justesse de la notation d'après l'oxygène (20 atomes à gauche et autant à droite).

Les deux dernières opérations peuvent être réunies et, lorsqu'on est à même de les exécuter aisément, on pourra écrire d'emblée la notation définitive de la réaction. Il va sans dire que l'on a intérêt, quelle que soit l'expérience acquise, à exécuter les opérations envisagées sans pour cela avoir à récrire à plusieurs reprises l'équation de la réaction.

La réaction (XII) qui vient d'être examinée pourrait être présentée sous une autre forme (ionique):

$$5S^{2-} + 2(\overset{+7}{Mn}O_4)^- + 16H^+ = 5\overset{0}{S} + 2Mn^{2+} + 8H_2O \quad \text{(XIIa)}$$

tout en supposant que ni la source du milieu acide, ni la nature du cation permanganate ne retentissent sur les résultats.

On a souvent recours (surtout lorsqu'il s'agit de processus mettant en jeu des ions) à une autre variante de notation, légèrement différente, à savoir l'établissement de « demi-réactions » suivi de leur addition. Envisageons ce procédé avec la même réaction à titre d'exemple. Elle consiste dans :

a) l'oxydation de l'ion réducteur:

$$\underset{\text{forme réduite}}{\overset{-2}{S}} - 2e^- = \underset{\text{forme oxydée}}{\overset{0}{S}} \qquad (a)$$

b) la réduction de l'ion oxydant:

$$\underset{\text{forme oxydée}}{(\overset{+7}{Mn}O_4)^-} + 8H^+ + 5e^- = \underset{\text{forme réduite}}{\overset{+2}{Mn}} + 4H_2O \qquad (b)$$

(les ions H^+ sont ici nécessaires, car ils se combinent à l'oxygène pour donner les molécules H_2O, alors que les électrons sont indispensables au bilan des charges). En multipliant l'égalité (a) par 5 et (b) par 2, on obtient, après addition, l'équation (XIIa).

Il s'agit là de la forme la plus répandue de présentation des réactions d'oxydo-réduction (voir p. 103).

Si le milieu qui est le siège de la réaction est un oxydant ou un réducteur, il sera préférable, en vue de rendre plus explicite la présentation, de diviser en deux la quantité totale de cette substance.

Cet expédient va être illustré en prenant comme exemple la dissolution du cuivre dans de l'acide nitrique concentré

$$\overset{0}{Cu} + \underset{\text{oxydant}}{2H\overset{+5}{N}O_3} + \underset{\text{agent de formation de sel}}{2HNO_3} = \overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + 2\overset{+4}{N}O_2 + 2H_2O \qquad (XIII)$$

(transfert de $2e^-$ de Cu vers $\overset{+5}{N}$)

et dans de l'acide nitrique dilué

$$3\overset{0}{Cu} + \underset{\text{oxydant}}{2H\overset{+5}{N}O_3} + \underset{\text{agent de formation de sel}}{6HNO_3} = 3\overset{+2}{Cu}(NO_3)_2 + 2\overset{+2}{N}O + H_2O \qquad (XIV)$$

(transfert de $6e^-$ de Cu vers $\overset{+5}{N}$)

(Ces réactions, parmi beaucoup d'autres examinées dans le présent chapitre ne représentent que l'*orientation prépondérante* des processus.

C'est ainsi que lors de la dissolution de Cu dans HNO_3 il y a dégagement de plusieurs oxydes d'azote différents.)

A titre d'exemple d'un processus qui nécessite une dépense supplémentaire du réducteur on peut citer la réaction

$2e^-$

$$\underset{\text{réducteur}}{2H\overset{-1}{Cl}} + \overset{+4}{Mn}O_2 + \underset{\text{agent de formation de sel}}{2HCl} = \overset{0}{Cl_2} + \overset{+2}{Mn}Cl_2 + 2H_2O \qquad \text{(XV)}$$

On a intérêt à étendre ce procédé de présentation aux processus dans lesquels il y a changement du degré d'oxydation de divers atomes dans une même molécule, comme c'est le cas des réactions

$4 \cdot 1e^-$

$$4\overset{+2}{Fe}\overset{-1}{S_2} + \overset{0}{O_2} + 10\overset{0}{O_2} = 2\overset{+3}{Fe_2}O_3 + 8\overset{+4}{S}O_2$$

$4 \cdot 2(1+4)e^-$

$3 \cdot 2 \cdot 2e^-$

$$3\overset{+3}{As_2}\overset{-2}{S_3} + 4H\overset{+5}{N}O_3 + 24H\overset{+5}{N}O_3 + 4H_2O = 6H_3\overset{+5}{As}O_4 + 28\overset{+2}{N}O + 9H_2\overset{+6}{S}O_4$$

$3 \cdot 3(2+6)e^-$

$30e^-$ $6e^-$

$3 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 2e^-$

$$Ba(\overset{+5}{I}O_3)_2 + 3Ba(\overset{+5}{I}O_3)_2 + Ba(\overset{+5}{I}O_3)_2 = Ba_5(\overset{+7}{I}O_6)_2 + 4\overset{0}{I_2} + 9\overset{0}{O_2} \qquad \text{(XVI)}$$

$2 \cdot 2e^-$

L'établissement des équations pour les réactions de ce genre et pour d'autres réactions complexes (au point de vue des valeurs des coefficients) ne comporte aucune difficulté particulière. C'est ainsi qu'en additionnant les équations auxiliaires

$$\left.\begin{aligned} 2\overset{+3}{As} - 4e^- &= 2\overset{+5}{As} \\ 3\overset{-2}{S} - 24e^- &= 3\overset{+6}{S} \end{aligned}\right\}$$

et

$$\overset{+5}{N} + 3e^- = \overset{+2}{N}$$

on obtient l'ossature de l'avant-dernière réaction.

Nous proposons aux lecteurs de mettre en place les coefficients d'indiquer le sens de transition des électrons dans les réactions données ci-après, similaires à celles qui précèdent :

$$Al + Fe_3O_4 \rightarrow Al_2O_3 + Fe$$

$$Zn + HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$$

et

$$Co(NO_3)_2 \rightarrow Co_2O_3 + NO_2 + O_2$$

Dans les cas où il est difficile de résoudre le problème du degré d'oxydation des atomes (comme c'est le cas des réactions dans lesquelles interviennent des composés organiques), on peut trouver les coefficients principaux d'après le nombre d'atomes d'oxygène, tout en supposant qu'à chaque atome d'oxygène entré en réaction correspond la transition de deux électrons. Ainsi, la réaction

$$\underset{\boxed{24}}{5C_6H_{12}O_6} + \underset{\boxed{5}}{24KMnO_4} + 36H_2SO_4 =$$

$$= 30CO_2 + 24MnSO_4 + 12K_2SO_4 + 66H_2O$$

nécessite la mise en jeu de 12 atomes d'oxygène pour l'oxydation d'une molécule de glucose, ce qui équivaut à la perte de 24 électrons.

Dans le langage des chimistes étudiant les phénomènes en question, on rencontre, en dehors de l'équivalent chimique, les équivalents dits d'oxydation et de réduction. Ce sont les quotients résultant de la division de la masse moléculaire par le nombre d'électrons acquis (cédés). Ainsi, dans la réaction (XII), le premier est égal à 158,15/5 pour $KMnO_4$, et le second, pour le sulfure d'hydrogène, à une moitié de la masse moléculaire de celui-ci.

2. Types de réactions d'oxydo-réduction

Réactions intermoléculaires. Elles donnent lieu à des variations du degré d'oxydation des atomes dans diverses molécules. Ces processus constituent le groupe le plus important de réactions d'oxydo-réduction. En voici quelques exemples.

Synthèse :

$$\overset{0}{Mg} + {}^1/{}_2\overset{0}{O_2} = \overset{+2}{Mg}\overset{-2}{O}$$

Déplacement :

$$2\overset{0}{Al} + \overset{+3}{Fe_2}O_3 = \overset{+3}{Al_2}O_3 + 2\overset{0}{Fe}$$

Autres processus :

$$10H\overset{-1}{Cl} + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 6HCl = 5\overset{0}{Cl_2} + 2\overset{+2}{Mn}Cl_2 + 2KCl + 8H_2O$$

$$4\overset{0}{Mg} + 2H\overset{+5}{N}O_3 + 8HNO_3 = 4\overset{+2}{Mg}(NO_3)_2 + \overset{+1}{N_2}O + 5H_2O$$

$$2\overset{+2}{Mn}(NO_3)_2 + 5(NH_4)_2\overset{+7}{S_2}O_8 + 8H_2O =$$

$$= 2H\overset{+7}{Mn}O_4 + 5(NH_4)_2\overset{+6}{S}O_4 + 5H_2SO_4 + 4HNO_3$$

$$3\overset{+2}{Mn}SO_4 + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 2H_2O = 5\overset{+4}{Mn}O_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4 \qquad (XVII)$$

$$K\overset{+5}{I}O_3 + 5K\overset{-1}{I} + 3H_2SO_4 = 3\overset{0}{I_2} + 3K_2SO_4 + 3H_2O \qquad (XVIII)$$

Réactions intramoléculaires. Dans ces réactions il y a changement du degré d'oxydation de divers atomes dans une même molécule. Ce sont la plupart du temps des réactions de décomposition thermique de corps ($AgNO_3$, ZrI_4, $KClO_3$, etc.). A titre d'exemple, on peut citer les processus

$$\overset{+2}{Hg}\overset{-2}{O} = {}^1/_2\overset{0}{O_2} + \overset{0}{Hg}$$

et

$$(\overset{-3}{N}H_4)_2\overset{+6}{Cr_2}O_7 = \overset{0}{N_2} + \overset{+3}{Cr_2}O_3 + 4H_2O$$

Réactions d'autooxydation-autoréduction (réactions de disproportionnation, de dismutation). Leur déroulement donne lieu à un décroissement ou une augmentation simultanés du degré d'oxydation que subissent les atomes d'un même élément. Aussi ces réactions ne sont-elles en principe réalisables que s'il s'agit des corps dont les molécules renferment des atomes ayant un degré d'oxydation intermédiaire entre les degrés minimal et maximal. La facilité de leur déroulement est liée, toutes choses étant égales d'ailleurs, aux valeurs serrées des niveaux énergétiques des électrons dans les états correspondant aux degrés d'oxydation différents.

A titre d'exemple de réactions d'autooxydation-autoréduction on peut citer les processus

$$2\overset{+1}{Au}F + \overset{+1}{Au}F = \overset{+3}{Au}F_3 + 2\overset{0}{Au}$$

$${}^1/_2\overset{0}{Cl_2} + {}^1/_2\overset{0}{Cl_2} + H_2O = H\overset{+1}{Cl}O + H\overset{-1}{Cl}$$

$$\overset{+4}{N}O_2 + \overset{+4}{N}O_2 + H_2O = H\overset{+5}{N}O_3 + H\overset{+3}{N}O_2$$

On classe également dans cette catégorie les réactions de disproportionnation de S, CO, H_2O, CuI, $GeBr_2$, $SeCl_2$, $TiCl_3$, etc. *. Signalons en outre les réactions

$$H\overset{+3}{N}O_2 + 2H\overset{+3}{N}O_2 = H\overset{+5}{N}O_3 + 2\overset{+2}{N}O + H_2O$$

$$Na\overset{+1}{Cl}O + 2Na\overset{+1}{Cl}O = Na\overset{+5}{Cl}O_3 + 2Na\overset{-1}{Cl}$$

$$3K\overset{+5}{Cl}O_3 + K\overset{+5}{Cl}O_3 = 3K\overset{+7}{Cl}O_4 + K\overset{-1}{Cl}$$

$$3Na_2\overset{+4}{S}O_3 + Na_2\overset{+4}{S}O_3 = 3Na_2\overset{+6}{S}O_4 + Na_2\overset{-2}{S}$$

et

$$\tfrac{3}{4}\overset{0}{P_4} + \tfrac{1}{4}\overset{0}{P_4} + 3NaOH + 3H_2O = 3NaH_2\overset{+1}{P}O_2 + \overset{-3}{P}H_3$$

Des réactions de disproportionnation dans lesquelles, à la suite de la variation du degré d'oxydation d'un élément la valence de celui-ci reste inchangée, sont également possibles. On classe parmi celles-ci nombre de réactions mettant en jeu des composés organiques, notamment les réactions

$$H\overset{0}{C}OH + H\overset{0}{C}OH + H_2O = H\overset{+2}{C}OOH + \overset{-2}{C}H_3OH$$

et

$$CH_3COH + CH_3COH + KOH = CH_3COOK + CH_3CH_2OH$$

Si les réactions envisagées dans cette division se déroulaient de droite à gauche, on assisterait à des processus décrits au début du paragraphe. Les réactions de disproportionnation seraient représentées par des processus contraires à (XVII) et (XVIII).

Les réactions d'autooxydation-autoréduction s'écrivent généralement sous une forme plus laconique:

$$3\overset{+1}{Au}F = \overset{+3}{Au}F_3 + 2\overset{0}{Au}$$

$$4K\overset{+5}{Cl}O_3 = 3K\overset{+7}{Cl}O_4 + K\overset{-1}{Cl}$$

et ainsi de suite.

---

* La disproportionnation du type

$$2\overset{+4}{Ti}OCl_2 = \overset{+4}{Ti}O_2 + \overset{+4}{Ti}Cl_4$$

n'est point un processus d'oxydo-réduction. La réaction (XVI) envisagée auparavant

$$5Ba(\overset{+5}{I}\overset{-2}{O_3}) = Ba_5(\overset{+7}{I}O_6)_2 + 4\overset{0}{I_2} + 9\overset{0}{O_2}$$

est un exemple d'association de la disproportionnation à un phénomène d'oxydo-réduction intramoléculaire.

Lorsque, en procédant au choix des coefficients pour les réactions de disproportionnation, on se heurte à des difficultés, il faut considérer ces processus comme se déroulant en quelque sorte dans le sens contraire, c.-à-d. commencer à mettre en place les coefficients pour les corps aux degrés d'oxydation différents des éléments (le problème se ramène alors à celui qui a été examiné à la page 100 et suiv.).

Les réactions d'oxydo-réduction intramoléculaires dans lesquelles il y a égalisation des degrés d'oxydation qu'ont les atomes d'un même élément, c.-à-d. les réactions opposées à celles qui ont été envisagées plus haut, sont des processus de contre-disproportionnation (commutation). En voici deux exemples:

$$\overset{-3}{N}H_4\overset{+3}{N}O_3 = 2\overset{0}{N}_2 + 2H_2O$$

et

$$\overset{-3}{N}H_4\overset{+5}{N}O_3 = \overset{+1}{N}_2O + 2H_2O$$

3. Influence du milieu sur le caractère des réactions

Quelle sera la fonction d'un corps donné, sera-t-il un oxydant ou bien un réducteur, cela dépend souvent du milieu qui est également susceptible de déterminer l'allure d'une réaction entre les mêmes réactifs. En voici un exemple, pour ne citer que lui : le permanganate est, autant que l'on sache, un puissant oxydant. Or, les ions $(\overset{+7}{Mn}O_4)^-$ manifestent leur pouvoir oxydant maximal dans un milieu fortement acide où ils se réduisent jusqu'en ions Mn^{2+}, ce pouvoir est moins important en milieu neutre ainsi que dans les milieux faiblement acide et faiblement basique où lesdits ions se réduisent en $Mn^{+4}(\overset{+4}{Mn}O_2)$, enfin ce pouvoir est minimal dans un milieu fortement basique où les ions ne se réduisent qu'en Mn^{+7} [ion $(\overset{+6}{Mn}O_4)^{2-}$]. Ces différences s'expliquent par le fait que les ions hydrogène s'incorporent dans les anions $(\overset{+7}{Mn}O_4)^-$ en provoquant un affaiblissement de la liaison entre le manganèse et l'oxygène et en facilitant par là l'action du réducteur. En milieu neutre la déformation des anions $(\overset{+7}{Mn}O_4)^-$ est nettement moins marquée, étant donné que l'effet polarisant produit par les molécules d'eau est notablement moins prononcé que l'influence des ions H^+. Quant aux ions hydroxyle, ils fortifient même un peu la liaison Mn—O.

En conséquence, dans un milieu fortement acide, où la concentration en ions H^+ est élevée, la totalité des atomes O appartenant à l'ion MnO_4^- se trouvent à l'état combiné; dans un milieu voisin du milieu neutre, où la concentration en ions H^+ est peu importante, une moitié seulement de ces atomes se trouvent à l'état combiné; enfin, dans un milieu fortement basique, où la concentration en ions H^+

est négligemment petite, ces ions sont incapables de se combiner aux atomes d'oxygène. Ce qui précède est illustré par les réactions

$$5Na_2\overset{+4}{S}O_3 + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 3H_2SO_4 = 5Na_2\overset{+6}{S}O_4 + 2\overset{+2}{Mn}\overset{+6}{S}O_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$3Na_2\overset{+4}{S}O_3 + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + H_2O = 3Na_2\overset{+6}{S}O_4 + 2\overset{+4}{Mn}O_2 + 2KOH$$

et

$$Na_2\overset{+4}{S}O_3 + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 2KOH = Na_2\overset{+6}{S}O_4 + 2K_2\overset{+6}{Mn}O_4 + H_2O$$

Vu ce qui vient d'être exposé, on comprend aisément la nécessité de recourir, lorsqu'il s'agit des réactions intervenant en milieu neutre, à des oxydants actifs (notamment à ceux qui renferment des ions instables), alors qu'en cas de réactions intervenant en milieu basique on se trouve dans l'obligation de pratiquer le chauffage et de mettre en œuvre des réducteurs énergiques.

Pour créer un milieu acide, on utilise généralement de l'acide sulfurique dilué, étant donné que l'acide nitrique manifeste des propriétés oxydantes et l'acide chlorhydrique, des propriétés réductrices. Quand il s'agit de créer un milieu basique, on ajoute couramment NaOH(s) ou KOH(s).

Il existe des processus dans lesquels la fonction du milieu est remplie par l'oxydant [voir les réactions (XIII) et (XIV)] ou par le réducteur [voir la réaction (XV)].

Les réactions mettant en jeu le peroxyde d'hydrogène présentent de l'intérêt au point de vue de l'influence du milieu sur le déroulement du processus. Voici quelques exemples:

$$2H\overset{-1}{I} + H_2\overset{-1}{O}_2 = \overset{0}{I}_2 + 2H_2\overset{-2}{O}$$

$$Ni\overset{-2}{S} + H_2\overset{-1}{O}_2 + 2CH_3COOH = \overset{0}{S} + 2H_2\overset{-2}{O} + Ni(CH_3COO)_2$$

$$Pb\overset{-2}{S} + 4H_2\overset{-1}{O}_2 = Pb\overset{+6}{S}O_4 + 4H_2\overset{-2}{O}$$

$$2\overset{+3}{Cr}Cl_3 + 3H_2\overset{-1}{O}_2 + 10NaOH = 2Na_2\overset{+6}{Cr}O_4 + 8H_2\overset{-2}{O} + 6NaCl$$

$$5H_2\overset{-1}{O}_2 + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 3H_2SO_4 = 5\overset{0}{O}_2 + 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2\overset{-2}{O}$$

$$H_2\overset{-1}{O}_2 + \overset{+4}{Pb}O_2 + 2CH_3COOH = 2H_2O + \overset{0}{O}_2 + \overset{+2}{Pb}(CH_3COO)_2$$

$$5H_2\overset{-1}{O}_2 + 2H\overset{+5}{I}O_3 = \overset{0}{I}_2 + 5\overset{0}{O}_2 + 6H_2\overset{-2}{O}$$

$$H_2\overset{-1}{O}_2 + 2\overset{+1}{Ag}OH = \overset{0}{O}_2 + 2H_2\overset{-2}{O} + 2\overset{0}{Ag}$$

Dans ces réactions, H_2O_2 joue le rôle tantôt d'oxydant (les quatre premières réactions), tantôt de réducteur. On connaît en outre une réaction de dismutation qui a pour siège le peroxyde d'hydrogène

lui-même

$$\overset{-1}{H_2O_2} = H_2\overset{-2}{O} + {}^1/_2\overset{0}{O_2}$$

Telle est la nature « bizarre » de ce composé.

L'influence du milieu apparaît aussi dans les cas où le degré d'oxydation qu'ont les produits de la réaction n'est pas sujet à des variations, mais où le corps en question donne un composé amphotère. Si, par exemple, en milieu acide on assiste au processus

$$Al - 3e^- = Al^{3+}$$

en milieu basique on observera la réaction

$$Al + n\,OH^- - 3e^- = Al\,(OH)_n^{(n-3)}$$

On peut également rencontrer les réactions du type

$$(\overset{+6}{Cr_2}O_7)^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2\overset{+3}{Cr} + 7H_2O$$

$$(\overset{+6}{Cr}O_4)^{2-} + 2H_2O + 3e^- = (\overset{+3}{Cr}O_2)^- + 4OH^-$$

La première intervient en milieu acide, la seconde a pour siège un milieu basique (il existe entre les ions bichromate et chromate un équilibre

$$(\overset{+6}{Cr_2}O_7)^{2-} + H_2O = 2\,(\overset{+6}{Cr}O_4)^{2-} + 2H^+$$

qui se déplace à gauche en milieu acide et à droite en milieu basique).

La confrontation des données relatives aux réactions d'oxydo-réduction se prête à quelques conclusions généralisées.

Dans les cas où il y a augmentation du nombre d'atomes O contenus dans l'ion-réducteur, elle se produit aux dépens des ions OH^- (appartenant soit à l'eau — en milieu neutre ou acide, soit à l'hydroxyde — en milieu basique). Dans le premier cas apparaissent les ions H^+, dans le second ces ions se combinent pour donner H_2O.

A son tour, la transformation de l'oxygène entrant dans la composition de l'ion-oxydant en oxygène combiné s'effectue par les ions H^+ (appartenant soit à l'eau — en milieu neutre et basique, soit à l'acide — en milieu acide). Dans le premier cas il y a formation des ions OH^-, dans le second, de la molécule H_2O.

Si la réaction provoque l'accroissement du nombre d'atomes O combinés à l'atome-réducteur (un anion d'acide désoxygéné se transforme en un anion d'acide oxygéné, un anion à un nombre inférieur d'atomes O se transforme en un anion à un nombre supérieur d'atomes O, un cation à faible charge se transforme en un anion, etc.), le milieu influera sur les propriétés réductrices. Dans les cas pareils, le processus est favorisé dans un milieu basique, car ce sont les ions OH^- qui font office de fournisseurs d'atomes O.

Par contre, la transformation caractéristique de l'atome-oxydant, qui se traduit par une diminution du nombre d'atomes O additionnés (un anion oxygéné se transforme en un cation désoxygéné, un anion à un nombre supérieur d'atomes O se transforme en un anion à un nombre inférieur d'atomes O, etc.), se trouve favorisée dans un milieu acide.

Le milieu acide favorise les réactions dans lesquelles la dépense des ions H^+ pour la réduction est supérieure à la dépense des ions OH^- pour l'oxydation. Dans le cas contraire il sera utile de mettre en œuvre un milieu basique.

Enfin, si les dépenses des ions H^+ et OH^- sont égales, il sera également possible d'effectuer la réaction dans un milieu neutre.

Le déroulement des processus peut être influencé non seulement par la nature du milieu mais aussi par la concentration des corps qui le composent. Cette influence se trouve quelquefois compliquée par l'effet produit par la température. C'est ainsi que la réaction de dismutation du chlore dans une solution basique s'effectue, suivant les conditions, de façons différentes:

$$2^1/_2\overset{0}{Cl_2} + {}^1/_2\overset{0}{Cl_2} + \underset{\text{chaud, concentré}}{6NaOH} = Na\overset{+5}{Cl}O_3 + 5Na\overset{-1}{Cl} + 3H_2O$$

et

$$^1/_2\overset{0}{Cl_2} + {}^1/_2\overset{0}{Cl_2} + \underset{\text{froid, dilué}}{2NaOH} = Na\overset{+1}{Cl}O + Na\overset{-1}{Cl} + H_2O$$

$\overset{+2}{Ge}O$ se montre efficace comme réducteur en milieu basique, car la réaction principale est accompagnée de formation de H_2O et, par voie de conséquence, entraîne un décroissement de l'énergie de Gibbs. Au contraire, $\overset{+4}{Pb}O_2$ manifeste un fort pouvoir oxydant en milieu acide, car l'oxygène se combine aux ions H^+ pour donner l'eau cette fois aussi, alors que $(\Delta G^\circ_{298})_{H_2O(l)} = -56{,}703$ kcal/mole.

Dans certains cas, en mettant en jeu un milieu approprié, on se trouve même en mesure d'inverser le sens du processus. Ainsi, la réaction

$$3\overset{0}{I_2} + 3H_2O = H\overset{+5}{I}O_3 + 5H\overset{-1}{I}$$

se déroule en milieu basique de gauche à droite, et en milieu acide, de droite à gauche. A titre d'exemple d'une réaction encore plus sensible au milieu on peut citer l'interaction de H_2O_2 avec I_2 et HIO_3: dans un milieu fortement acide l'eau oxygénée oxyde l'iode d'après l'équation

$$\overset{0}{I_2} + 5H_2\overset{-1}{O_2} = 2H\overset{+5}{I}O_3 + 4H_2\overset{-2}{O}$$

alors que dans un milieu un peu moins acide elle réduit l'acide iodique d'après l'équation

$$5H_2\overset{-1}{O}_2 + 2H\overset{+5}{I}O_3 = 6H_2\overset{-2}{O} + \overset{0}{I}_2 + 5\overset{0}{O}_2$$

4. Sens des réactions

On aurait tort de se borner à apprendre à écrire diverses réactions d'oxydo-réduction, car un tel problème requiert bien plus de l'habileté à établir des proportions que de la connaissance de la chimie. Et bien qu'à force d'écrire un grand nombre de réactions on voie augmenter automatiquement son « bagage chimique », il n'en reste pas moins essentiel de savoir déterminer le sens du processus considéré.

S'il y a une réaction entre un fort oxydant et un fort réducteur, on assiste à un processus à sens unique. Il s'effectue pratiquement à fond, car les produits qui en résultent sont généralement des corps aux propriétés oxydo-réductrices faiblement prononcées. Si les pouvoirs oxydo-réducteurs des corps de départ et des produits de la réaction diffèrent peu, le processus se déroule en deux sens.

Afin de pouvoir estimer quantitativement le rapport entre les deux sens des réactions, on se sert des valeurs de $\Delta G_T(\Delta G^\circ_{298})$ pour la formation des réactifs, alors que dans un cas très particulier (quoique important au point de vue pratique), celui des solutions aqueuses froides diluées et non comprimées, on fait appel aux valeurs des potentiels d'électrode normaux E°_{298}.

Nous exécuterons le calcul à partir des valeurs de ΔG°_{298} qui figurent au-dessous des formules des réactifs.

Envisageons deux réactions d'oxydo-réduction en procédant de la même manière que pour les réactions de dismutation :

$$3\underset{3(-14)}{\overset{+1}{Au}F(cr)} = \underset{-71}{\overset{+3}{Au}F_3(cr)} + \underset{2\cdot 0}{2\overset{0}{Au}(cr)} \qquad \text{(XIX)}$$

et

$$3\underset{3(-44{,}208)}{\overset{+1}{Tl}Cl(cr)} = \underset{2\cdot 0}{2\overset{0}{Tl}(cr)} + \underset{-70}{\overset{+3}{Tl}Cl_3(cr)} \qquad \text{(XX)}$$

Il ressort des données présentées ci-dessus que $(\Delta G^\circ_{298})_{XIX} = -29{,}0$ et $(\Delta G^\circ_{298})_{XX} = 62{,}624$ kcal, c.-à-d. que la première réaction se déroulera vers la droite et la seconde vers la gauche. En généralisant ce résultat, nous arrivons à la conclusion que l'état trivalent est typique pour l'or, alors que l'état monovalent le sera pour le thallium.

Envisageons en conclusion, deux exemples à l'appui, l'usage que l'on fait des tables des potentiels d'électrode normaux en vue de déterminer le sens des réactions (intervenant en solutions aqueuses diluées à 25 °C et 1 atm). La mise en œuvre de ces tables est rendue

possible par la division d'une réaction d'oxydo-réduction en deux « demi-réactions » dont chacune comporte un couple oxydo-réducteur du type présenté au *Tableau 8*. En combinant diverses demi-réactions, on peut obtenir les produits les plus variés.

1. Dans quel sens se dérouleront les processus

$$2KHal^{-}(s) + Fe^{3+}Cl_3(s) = Hal_2^0 + 2KCl(s) + Fe^{2+}Cl_2(s)$$

$$(Hal = F, Cl, Br, I)?$$

Tirons du *Tableau 8* les valeurs de E_{298}° pour cinq réactions à l'électrode:

$$Fe^{3+}(s) + e^{-} = Fe^{2+}(s), \quad E_{298}^{\circ} = +0{,}77 \text{ V}$$
$$F_2(g) + 2e^{-} = 2F^{-}(s), \quad E_{298}^{\circ} = +2{,}86 \text{ V}$$
$$Cl_2(g) + 2e^{-} = 2Cl^{-}(s), \quad E_{298}^{\circ} = +1{,}36 \text{ V}$$
$$Br_2(l) + 2e^{-} = 2Br^{-}(s), \quad E_{298}^{\circ} = +1{,}07 \text{ V}$$
$$I_2(cr) + 2e^{-} = 2I^{-}(s), \quad E_{298}^{\circ} = +0{,}54 \text{ V}$$

Présentons la réaction donnée sous la forme ionique:

$$2Hal^{-}(s) + Fe^{3+}(s) = Hal_2^0 + Fe^{2+}(s)$$

Nous obtenons alors:

pour KF $E_{298}^{\circ} = 0{,}77 - 2{,}86 = -2{,}09$ V,
pour KCl $E_{298}^{\circ} = 0{,}77 - 1{,}36 = -0{,}59$ V,
pour KBr $E_{298}^{\circ} = 0{,}77 - 1{,}07 = -0{,}30$ V,
pour KI $E_{298}^{\circ} = 0{,}77 - 0{,}54 = 0{,}23$ V.

Les résultats obtenus signifient que seul l'iodure de potassium réduira $FeCl_3$.

2. Est-il possible d'oxyder HBr(s) au moyen des solutions de permanganate et de bichromate?

On trouve dans le *Tableau 8*:

$$(\overset{+7}{Mn}O_4)^{-}(s) + 8H^{+}(s) + 5e^{-} = Mn^{2+}(s) + 4\overset{+1}{H_2}O, \quad E_{298}^{\circ} = 1{,}51 \text{ V}$$
$$(\overset{+6}{Cr_2}O_7)^{2-}(s) + 14H^{+}(s) + 6e^{-} = 2Cr^{3+}(s) + 7\overset{+1}{H_2}O, \quad E_{298}^{\circ} = 1{,}33 \text{ V}$$
$$\overset{0}{Br_2}(l) + 2e^{-} = 2Br^{-}(s), \quad E_{298}^{\circ} = 1{,}07 \text{ V}$$

Il s'ensuit que les deux solutions oxyderont l'acide bromhydrique. (Or, dans une solution de HCl c'est l'ion permanganate qui, seul, fera office d'oxydant.)

TROISIÈME PARTIE

VITESSE ET MÉCANISME DES RÉACTIONS CHIMIQUES

INTRODUCTION

Les renseignements exposés dans la *Partie II* permettent d'établir la possibilité de principe de réaliser une réaction, de résoudre le problème du taux de conversion limite et des conditions requises pour l'équilibre. Il faut maintenant passer à l'étape suivante : aborder l'étude de la vitesse du processus, essayer de résoudre le problème de l'accès le plus rapide à l'équilibre. Car il importe de savoir non seulement le rapport entre réactifs répondant à l'état d'équilibre mais aussi le temps qu'il faut pour l'atteindre. En cas général, on ne doit pas considérer que plus loin sont les réactifs de l'état d'équilibre, c.-à-d. que plus négatif est ΔG, plus rapidement sera atteint l'équilibre : il n'y a aucune relation entre la rapidité de l'établissement de l'équilibre et la position de celui-ci. Ainsi, bien que pour la réaction $NO(g) + {}^1/_2O_2(g) = NO_2(g)$ $\Delta G^\circ_{298} = -8,37$ et que pour la réaction $H_2(g) + {}^1/_2O_2(g) = H_2O(g)$ $\Delta G^\circ_{298} = -54,638$ kcal, la première, à l'opposé de la seconde, se déroule très rapidement à température normale.

Si le calcul fait apparaître l'impossibilité du déroulement de la réaction dans des conditions données, autrement dit $\Delta G > 0$, il sera vain d'essayer de la réaliser. Pourtant, même dans le cas où, selon le calcul, le processus est en principe réalisable ($\Delta G < 0$), il peut ne pas s'effectuer à cause d'obstacles quelconques qui s'y opposent. Ils ne sont pas rares, ces cas-là. Ainsi, bien que de nombreux hydrocarbures soient sujets à la dégradation en carbone et hydrogène (voir *Appendice I*) et que leur instabilité dans chaque série homologue aille croissant avec l'augmentation de la masse moléculaire et avec l'élévation de température, la vitesse de leur décomposition ne devient cependant perceptible qu'aux températures élevées *. Pour les phénomènes de combustion $\Delta G_T < 0$. Il s'ensuit que toutes les substances organiques doivent s'oxyder par l'oxygène de l'air. Pourtant, les plantes et les animaux, pas plus que le charbon et le pétrole,

* Notamment, pendant le craquage du pétrole, la décomposition des hydrocarbures, éléments constitutifs de celui-ci, est à l'origine du dépôt progressif du coke.

ne subissent aucune oxydation appréciable. Quoique $(E^{\circ}_{298})_{Mg} <$ $< (E^{\circ}_{298})_{Zn}$, le magnésium ne déplace pas le zinc. On constate souvent qu'une conversion totale des corps de départ est en principe possible, mais le processus ne peut seulement se déclencher.

Que doit-on faire dans les cas pareils, d'ailleurs très nombreux? Comment doit-on procéder quand, en dépit de la condition $\Delta G < 0$, toutes les tentatives d'effectuer la réaction échouent ou donnent de maigres résultats? La seule réponse est possible: tous les efforts doivent être dirigés sur la résolution du problème de la vitesse, pour surmonter les difficultés d'ordre cinétique qui s'opposent à la réalisation du processus. Il ne faut pas d'ailleurs perdre de vue que la réaction entre composés organiques s'effectue normalement plus lentement que celle entre corps minéraux et atteint rarement l'état d'équilibre *.

On ne saurait donc, sans avoir joint le calcul à l'expérience, lutter contre l'inertie d'un corps à l'aide d'un catalyseur ni essayer de surmonter l'inertie apparente d'une réaction (avec une position très désavantageuse de l'équilibre) par la mise en œuvre d'un catalyseur plus actif.

Dans l'histoire de la chimie et du génie chimique on trouve de nombreux exemples témoignant que la négligence de la nécessité d'une élucidation préalable de la possibilité de réaliser en principe un processus et de la question des rapports équilibrés entre les réactifs entraînait une dépense improductive du travail et du temps ainsi que des frais d'investissement excessifs. Toutefois, le manque de renseignements sur les valeurs numériques des caractéristiques des substances engagées dans le processus, d'une part, et la nécessité pressante de la mise en pratique du processus en question, d'autre part, conduisent à une situation, lorsque l'on se trouve fâcheusement dans l'obligation de procéder aux expériences visant l'étude du processus, sans donner une estimation préalable de la valeur de ΔG pour celui-ci.

Si, en partant de l'« aptitude énergétique » (ΔH) et de l'« aptitude au travail » (ΔG), tout processus peut s'écrire

réactifs initiaux → produits de la réaction, (I)

c.-à-d. que l'on peut le calculer (voir *Parties I* et *II*), il en va tout autrement en ce qui concerne la présentation de la réaction au point de vue de son déroulement avec le temps, qui s'avère de beaucoup plus complexe, car on est tenu de déchiffrer la notation

réactifs initiaux → corps intermédiaires →
état de transition
→ produits de la réaction (II)

* **Bien sûr, la lenteur du processus ou son inexistence est souvent un facteur positif. En règle générale, on a intérêt à empêcher l'oxydation des substances organiques, la rouillure des métaux, la dégradation des colorants.**

La mise en évidence et la prise en considération du stade intermédiaire, qui contribuent à l'interprétation du mécanisme de la réaction et ne présentent aucun intérêt au point de vue du calcul des grandeurs ΔH, ΔS et ΔG pour le processus, constituent la plupart du temps un problème d'une extrême complexité, étant donné qu'à la différence des réactifs de départ et des produits de la réaction, rares sont les cas où l'on parvienne à isoler et analyser les produits intermédiaires. Dans la majorité des cas, le mécanisme de la réaction et les particularités de l'état intermédiaire sont le fruit de considérations indirectes, c.-à-d. qu'ils ne sont qu'une hypothèse plus ou moins plausible.

On doit également se rappeler que toute réaction se déroule dans le sens le plus avantageux au point de vue énergétique (certes, la simplicité de sa présentation ne signifie pas la facilité de son déroulement).

CHAPITRE PREMIER

NOTIONS FONDAMENTALES

L'étude du déroulement de la réaction avec le temps fait l'objet de la *cinétique chimique*. On entend par cinétique, dans le sens large du mot, la connaissance des principes qui régissent les vitesses de divers processus: réactions chimiques, dissolution, cristallisation, vaporisation, etc. Nous nous bornerons à l'étude des seuls processus chimiques.

Les réactions qui font l'objet des études chimiques s'effectuent à des vitesses très variées, allant de valeurs infinitésimales (cas des réactions s'étendant à toute une période géologique) jusqu'aux valeurs énormes (réactions explosives). Les processus sont amorcés par une élévation de température, la lumière (photochimie), un effort mécanique (mécanochimie), une irradiation de grande intensité (notamment une irradiation ionisante provoquant la radiolyse de l'eau et autres phénomènes envisagés dans la radiochimie), etc.

Les recherches sur la cinétique des réactions permettent de mettre en évidence leur mécanisme et de résoudre le problème de l'intensification du processus, c.-à-d. qu'elles présentent un intérêt aussi bien théorique que pratique.

La réaction peut s'effectuer au sein d'une phase (d'une façon homogène) ou à l'interface (d'une façon hétérogène). Les processus intervenant en solution sont des réactions homogènes types, alors que les phénomènes qui ont lieu à l'interface gaz-solide représentent les réactions hétérogènes.

La vitesse de la réaction est égale au nombre de ses actes par unité de temps : pour les réactions homogènes — dans une unité de volume, pour les réactions hétérogènes — sur une unité de superficie de l'interface. On peut également se servir de grandeurs qui leur sont pro-

portionnelles, telles que la vitesse de la variation avec le temps des concentrations des corps réagissants (la concentration est généralement exprimée en mole/l ; le temps, en mn). Etant donné qu'en cas général les concentrations des corps réagissants varient sans cesse, il faut parler d'une vitesse instantanée v de la réaction, c.-à-d. de sa vitesse à un moment donné τ. Elle traduit, sous une forme générale, la variation de la quantité des corps réagissants par unité de temps et par unité d'espace réactionnel, soit

$$v = \pm \frac{dn}{d\tau} \cdot \frac{1}{V}.$$

Pour les réactions homogènes, on a dans la plupart des cas

$$v = \pm \frac{dc}{d\tau} \qquad \text{(III.1)}$$

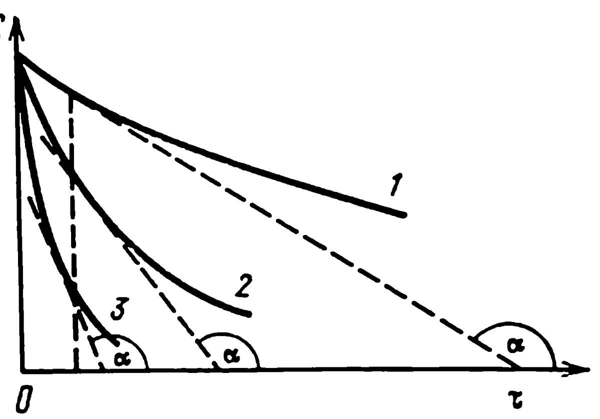


Fig. 36. Variation, avec le temps τ, de la concentration c du corps en décomposition:
1 — réaction lente; 2 — réaction « normale »; 3 — réaction rapide

(fig. 36 ; v = tg α). Ici c est la concentration d'un réactif quelconque (étant donné qu'ils sont tous liés par les coefficients stœchiométriques). Il faut cependant prendre en considération que la concentration des substances initiales décroît ($dc < 0$), alors que celle des produits de la réaction augmente ($dc > 0$). Pour cette raison, cette dérivée doit être mise en œuvre avec le signe moins pour les premières ($dc < 0$, $d\tau > 0$), et avec le signe plus pour les seconds ($dc > 0$, $d\tau > 0$).

Dans la grande majorité des cas la notation ne traduit pas la voie véritable de la réaction. Il en est ainsi même pour les réactions auxquelles correspondent des équations stœchiométriques relativement simples. Elles sont presque toutes des processus aux stades multiples, c.-à-d. qu'elles s'effectuent par suite du déroulement simultané (ou successif) de plusieurs réactions simples; les produits des stades intermédiaires sont en général rapidement engagés de nouveau en réaction, aussi sont-ils présents en faibles proportions. Les stades des réactions peuvent être non seulement des phénomènes chimiques mais aussi des phénomènes d'une autre nature, par exemple, une migration d'un corps de la profondeur d'une phase vers sa frontière (interface) qui est le siège de la réaction, ou bien un transfert des produits de la réaction à partir de cette surface vers l'intérieur. La vitesse des phénomènes de ce genre est déterminée par l'intensité de la diffusion.

La vitesse de la réaction est tributaire de multiples facteurs. Elle est influencée par la nature et la concentration des réactifs, la pres-

sion (pour les réactions mettant en jeu des gaz), la température, le catalyseur, les corps étrangers et leurs concentrations, le degré de division (dans les réactions où interviennent des solides), le milieu (pour les réactions intervenant en solution), la forme du vase (dans les réactions en chaîne *), l'intensité de la lumière (dans les réactions photochimiques), le potentiel d'électrode (dans les réactions électrochimiques), la puissance de la dose d'irradiation (dans les phénomènes faisant l'objet de la chimie des radiations). On constate donc que seulement quelques-uns des facteurs exercent à la fois une influence sur la vitesse de la réaction et sur l'équilibre chimique. Il faut souligner à cet égard d'énormes difficultés auxquelles on se heurte en essayant de tenir compte de l'effet produit par des facteurs variés sur la vitesse de la réaction et *a fortiori* quand on procède à leur estimation quantitative.

La vitesse des processus est contrôlable d'après la variation de la concentration en réactifs. On peut également suivre leur allure d'après la variation d'une caractéristique quelconque (indice de réfraction, conductibilité électrique, spectre, etc.), sans pour cela perturber le déroulement de la réaction étudiée. Si le processus s'effectue lentement, on prélève, à intervalles prédéterminés, des prises d'essai et on trouve la teneur de ces échantillons en une substance donnée (notamment par titrage). S'il s'agit des réactions intervenant à grande vitesse, on recourt à un brusque refroidissement qui les arrête. Compte tenu que la vitesse de la réaction se montre très sensible à la variation de température, le mélange réactionnel est généralement placé au thermostat.

Les paramètres fondamentaux qu'il faut prendre en considération dans la presque totalité des processus sont les concentrations (pressions) des réactifs, la température et l'action du catalyseur. Pour cette raison, le problème clé que nous devrons résoudre consiste à élucider leur influence sur la vitesse du processus et à établir le temps requis pour atteindre, en faisant intervenir ces facteurs, un équilibre dans le système qui est le siège de la réaction.

CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

1. Réactions homogènes et hétérogènes

Comme nous savons déjà, les processus homogènes impliquent une interaction de corps se trouvant dans une même phase. Les réactions hétérogènes comportent, en dehors des transformations chimi-

---

* Au sujet de ces dernières, voir p. 121 et suiv.

ques, des stades de transfert de corps. L'influence qu'ils exercent sur le processus dans son ensemble dépend des conditions de déroulement de celui-ci. Si le stade le plus lent est la réaction chimique, on dira que le processus s'effectue dans le domaine cinétique. Si, au contraire, l'étape qui freine le processus dans son ensemble est celle du transfert de corps, on classera le processus dans le domaine de diffusion. Lequel des étapes est le stade modérateur, celle d'interaction ou celle de transport des corps, on le peut déterminer d'après la dépendance que manifeste la vitesse de la réaction vis-à-vis de la température; dans le premier cas la vitesse sera de beaucoup plus sensible à la température que dans le second.

2. Réactions simples et complexes

Si le processus s'effectue en un seul stade conformément à l'équation stœchiométrique, c-à-d. qu'il se traduise par une seule notation, on l'appelle *réaction simple*. Les *réactions complexes* sont composées de plusieurs réactions simples, aussi leurs équations cinétiques contiennent-elles plusieurs constantes de vitesse. Aux réactions complexes se rapportent les réactions réversibles, parallèles, successives, etc. Elles diffèrent entre elles de par le caractère des rapports qui s'établissent entre les étapes individuelles de l'interaction. Pour chaque stade, les équations adoptées pour les réactions simples sont valables. Si les vitesses des stades individuels sont fortement différentes, la vitesse globale du processus sera déterminée (limitée) par la vitesse du stade le plus lent et pourra être traduite par l'équation cinétique de cette réaction simple.

Lors des recherches sur les réactions complexes on respecte le principe d'indépendance, en considérant que chacune des réactions que l'on observe obéit à la loi fondamentale et s'effectue indépendamment des autres, c.-à-d. que la variation globale du système est la résultante de ces réactions.

Réactions réversibles. Envisageons n'importe quelle réaction réversible à stade unique, intervenant en phase gazeuse, telle que

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows HI(g) + HI(g) \qquad \text{(III)}$$

Supposons que de l'hydrogène et de l'iode entrent en contact dans un vase clos. S'ils sont mis en contact à une température rendant possible la réaction entre eux (à 450 °C par exemple), il y aura réaction. Sa vitesse sera proportionnelle aux concentrations des réactions, c.-à-d. qu'elle se traduira par la relation

$$\vec{v} = \vec{k} c_{H_2} c_{I_2}, \qquad \text{(III.2)}$$

où $\vec{k}$ est la *constante de vitesse* de la réaction directe. Cette expression traduit la loi d'action de masse (Guldberg et Waage, 1864-1867). Dès la formation des molécules HI, la réaction inverse se voit déclen-

cher à une vitesse

$$\overleftarrow{v}=\overleftarrow{k}c_{\mathrm{HI}}c_{\mathrm{HI}}, \qquad \text{(III.3)}$$

où $\overleftarrow{k}$ est la constante de vitesse de la réaction inverse. Les équations cinétiques (III.2) et (III.3) de la réaction (III) sont basées sur cette certitude absolue que plus haute est la concentration des réactifs, plus grande sera la probabilité de la rencontre de leurs molécules, donc celle de leur interaction. Au fur et à mesure du décroissement de la concentration en H_2 et I_2 et de l'accroissement de la concentration en HI, la vitesse $\overleftarrow{v}$ de la réaction directe diminuera, alors que la vitesse $\overleftarrow{v}$ de la réaction inverse ira augmentant. Au bout d'un certain laps de temps les vitesses des réactions contraires deviendront égales entre elles:

$$\overrightarrow{v}=\overleftarrow{v}. \qquad \text{(III.4)}$$

Un équilibre chimique s'établit alors dans le système. A partir de ce moment le nombre des molécules HI formées sera égal à celui des molécules HI dégradées: le système sera le siège d'un équilibre mobile (dynamique). Les changements macroscopiques n'ont plus lieu, les changements microscopiques persistent. Conformément à (III.2) et (III.3),

$$\overrightarrow{k}c_{\mathrm{H_2}}c_{\mathrm{I_2}}=\overleftarrow{k}c_{\mathrm{HI}}c_{\mathrm{HI}} \qquad \text{(III.5)}$$

ou

$$\frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}}=\frac{c^2_{\mathrm{HI}}}{c_{\mathrm{H_2}}c_{\mathrm{I_2}}}. \qquad \text{(III.6)}$$

On fait entrer dans les équations (III.5) et (III.6) les concentrations équilibrées au lieu des concentrations instantanées (variables) qui figurent dans les équations (III.2) et (III.3).

La constante de vitesse d'une réaction donnée reste inchangée à une température invariable; aussi la relation

$$K=\frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}} \qquad \text{(III.7)}$$

sera-t-elle également constante. Elle est appelée *constante d'équilibre chimique*. De cette manière, nous avons obtenu l'équation

$$K_c=\frac{c^2_{\mathrm{HI}}}{c_{\mathrm{H_2}}c_{\mathrm{I_2}}}, \qquad \text{(III.8)}$$

qui sert d'exemple de la relation (II.16). Remplaçant les concentrations par les pressions partielles P_i des constituants, nous pourrions

obtenir l'équation

$$K_P = \frac{p^2_{HI}}{p_{H_2}p_{I_2}} \tag{III.9}$$

servant d'exemple de la relation (II.17).

La position de l'équilibre étant indépendante de la composition du mélange initial (voir pp. 40 et 59), on aboutirait au résultat représenté par l'équation (III.6) si l'on n'introduisait dans le vase que les molécules HI ; la seule différence consisterait dans le fait qu'au début $\vec{v} = 0$. On pourrait également mettre en jeu n'importe quel mélange de H_2, I_2 et HI ; dans ce cas l'équilibre serait atteint plus vite, mais sa position resterait inchangée (voir fig. 37, ainsi que fig. 22*a*).

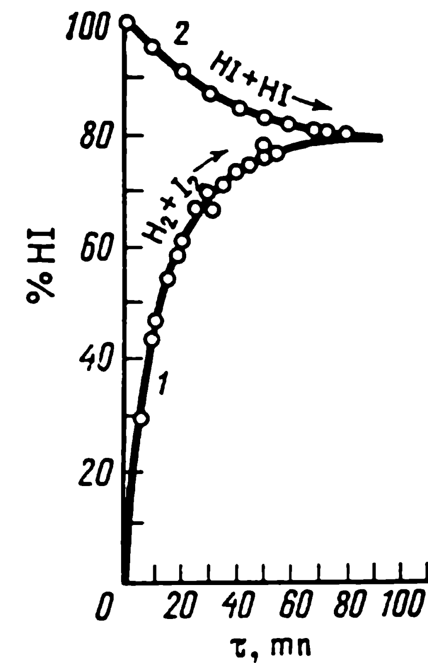


Fig. 37. Allure de la réaction de formation (*1*) et de décomposition (*2*) de HI à $t = 448$ °C (illustration de l'avancement vers l'équilibre des deux côtés)

Envisageons maintenant une réaction réversible

$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons dD + eE + \ldots \tag{IV}$$

On a en l'occurrence, tout comme pour le processus (III)

$$\vec{v} = \vec{k}c^a_B c^b_A \ldots$$

et

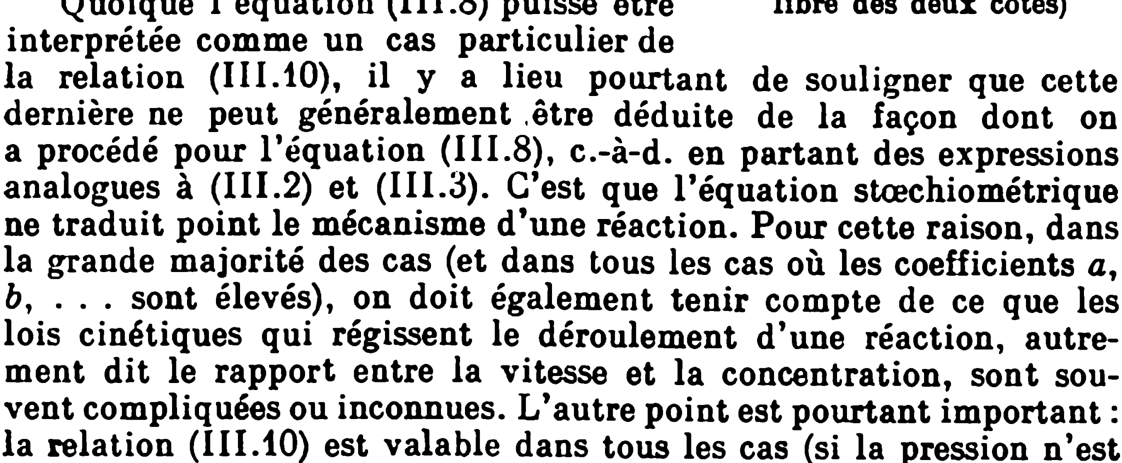
$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}c^d_D c^c_E \ldots,$$

d'où l'on tire la relation

$$K_c = \frac{c^d_D c^c_E \ldots}{c^a_A c^b_B \ldots} \tag{III.10}$$

identique à (II.16).

Quoique l'équation (III.8) puisse être interprétée comme un cas particulier de



la relation (III.10), il y a lieu pourtant de souligner que cette dernière ne peut généralement être déduite de la façon dont on a procédé pour l'équation (III.8), c.-à-d. en partant des expressions analogues à (III.2) et (III.3). C'est que l'équation stœchiométrique ne traduit point le mécanisme d'une réaction. Pour cette raison, dans la grande majorité des cas (et dans tous les cas où les coefficients *a*, *b*, . . . sont élevés), on doit également tenir compte de ce que les lois cinétiques qui régissent le déroulement d'une réaction, autrement dit le rapport entre la vitesse et la concentration, sont souvent compliquées ou inconnues. L'autre point est pourtant important : la relation (III.10) est valable dans tous les cas (si la pression n'est

pas trop élevée) ; elle peut être déduite très rigoureusement par les méthodes dont l'exposition dépasse le cadre du présent ouvrage.

Réactions parallèles. Elles englobent les réactions qui se déroulent simultanément dans plusieurs directions, à savoir celles du type

$$A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{cases} \qquad A + B \begin{cases} \xrightarrow{k_1} D + \ldots \\ \xrightarrow{k_2} E + \ldots, \text{ etc.} \end{cases}$$

A titre d'exemples on peut citer la décomposition du sel de Berthollet sous un chauffage modéré :

$$6KClO_3 \begin{cases} \xrightarrow{k_1} 2KCl + 3O_2 \\ \xrightarrow{k_2} 3KClO_4 + KCl \end{cases}$$

la nitration du phénol C_6H_5OH (qui fournit à la fois trois isomères, les *ortho*, *méta* et *para*nitrophénols) et la désintégration de certains éléments radioactifs.

Certes, les réactions parallèles — elles sont particulièrement fréquentes en chimie organique — ne s'effectuent que si elles sont thermodynamiquement possibles. Toutefois, la prépondérance de l'une quelconque d'entre elles, et de ce fait les proportions respectives des produits qui en résultent, sont déterminées d'une façon univoque par le rapport de leurs vitesses.

Réactions successives. Les réactions successives ou consécutives constituent les processus intervenant par étapes intermédiaires, lorsque les réactions se suivent. Dans le cas le plus simple elles ont pour schéma

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

Ces processus revêtent une importance capitale, car la plupart des réactions chimiques, quels que soient leurs mécanismes, comportent plusieurs stades successifs. Les entités intermédiaires sont représentées tantôt par des molécules à valences saturées, tantôt par des atomes ou des radicaux. La résolution exacte des équations cinétiques traduisant les réactions successives n'est possible que pour des processus relativement simples.

Réactions conjuguées. Ce sont des réactions qui s'effectuent suivant le schéma

$$A + B \rightarrow D \qquad \text{(V.a)}$$

$$A + C \rightarrow E \qquad \text{(V.b)}$$

La réalisation de l'une d'elles conditionne le déroulement de l'autre : la réaction primaire (V.a) a lieu spontanément, la réaction secondaire (V.b) n'intervient que s'il y a la réaction (V.a), autrement dit une réaction en déclenche (initie) une autre. Le corps A, commun aux deux réactions, est appelé *acteur* ; le corps B, *accepteur* ; le corps C, *inducteur*. Citons à titre d'exemple la réaction de l'oxydation de $FeSO_4$ par le peroxyde d'hydrogène, laquelle induit (l'ion Fe^{2+} faisant office d'inducteur) l'interaction de H_2O_2 (acteur) avec HI (accepteur). Les réactions envisagées jouent un rôle important en biochimie : elles ont pour siège les cellules, l'énergie nécessaire au déroulement d'une réaction à $\Delta G_1 > 0$ étant apportée par une réaction pour laquelle $\Delta G_2 < 0$; en plus, $|\Delta G_2| > |\Delta G_1|$, c.-à-d. que le processus dans son ensemble satisfait naturellement à la condition (III.13).

Le mécanisme des réactions conjuguées n'est pas encore suffisamment étudié. Le plus souvent il consiste dans la formation de produits intermédiaires actifs intervenant dans les deux processus.

Le phénomène d'induction chimique a été étudié pour la première fois par Chilov (1905) dont les recherches sont à l'origine de la théorie de ce phénomène.

Réactions en chaîne. Ces réactions sont provoquées par des *radicaux libres*, particules actives qui donnent lieu à la transformation de molécules inactives en entités actives par suite de la formation, dans chaque acte du processus, d'une particule apte à la réaction.

Il existe deux types de réactions en chaîne : *réactions à chaîne non ramifiée* et *réactions à chaîne ramifiée*.

A titre d'exemple du premier type on peut citer la synthèse photochimique du chlorure d'hydrogène. L'initiation de la chaîne se traduit par la formation d'atomes-radicaux * :

$$Cl_2 + h\nu = 2Cl \tag{VI}$$

la propagation de la chaîne, par les processus alternants :

$$\left.\begin{array}{l} H_2 + Cl_2 = HCl + H^{\cdot} \\ H^{\cdot} + Cl_2 = HCl + Cl^{\cdot} \\ H_2 + Cl^{\cdot} = HCl + H^{\cdot} \\ H^{\cdot} + Cl_2 = HCl + Cl^{\cdot} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\} \tag{VII}$$

l'interruption de la chaîne, par les réactions de recombinaison :

$$\left.\begin{array}{l} H^{\cdot} + H^{\cdot} = H_2 \\ Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot} = Cl_2 \end{array}\right\} \tag{VIII}$$

* Ce sont les molécules de chlore qui se dissocient sous l'effet d'un photon, et non point celles d'hydrogène, car $E_{Cl-Cl} = 58,0$, alors que $E_{H-H} = 104,2$ kcal/mole.

Généralisons cet exemple. Supposons qu'une source d'énergie extérieure (lumière, décharge électrique, chauffage, rayonnements alpha, bêta ou gamma, choc électronique) donne naissance à des radicaux ou atomes libres possédant des valences insaturées. Ils interagissent avec les molécules initiales de sorte que chaque maillon de la chaîne fasse réapparaître une nouvelle particule active. A force de la répétition des mêmes processus élémentaires qui alternent, il se produit la propagation de la chaîne réactionnelle. La longueur en peut être importante (dans l'exemple considéré, jusqu'à 100 000 molécules HCl prennent naissance par chaque photon absorbé). La collision de deux radicaux identiques, à condition que l'énergie qui se dégage en conséquence puisse être cédée à un troisième corps, provoque une interruption de la chaîne. L'interruption peut être causée non seulement par une recombinaison de radicaux libres (VIII), mais aussi par leur captage par la paroi du vase de réaction, par une réaction du radical avec des corps étrangers (s'ils ne sont pas une source de radicaux libres), ainsi que par la formation d'un radical peu actif (interruption dans le volume). C'est pourquoi la vitesse de la réaction en chaîne se montre très sensible à la présence de particules étrangères et à la forme du vase. Ainsi, la présence de l'oxygène en proportion de quelques fractions de pour cent dans un mélange chlore-hydrogène réduit de plusieurs centaines de fois la longueur des chaînes et par voie de conséquence la vitesse de la synthèse: l'atome H réagit facilement avec O_2 pour donner un radical peu actif HO_2, incapable d'entrer dans une réaction avec H_2

$$HO_2(g) + H_2(g) = H_2O_2(g) + H(g), \quad (\Delta G^\circ_{298} = 15{,}398),$$

entraînant la régénération de l'atome H, tandis que les radicaux HO_2 sont susceptibles de réagir entre eux :

$$HO_2(g) + HO_2(g) = H_2O_2(g) + O_2(g), \quad (\Delta G^\circ_{298} = -41{,}145)$$

On notera en plus, comme des exemples de réactions en chaîne non ramifiée, la chloruration d'hydrocarbures (notamment du méthane), la décomposition de composés organiques (notamment de CH_3COOH), la polymérisation (du chloroprène), etc.

Les réactions à chaîne ramifiée diffèrent de celles qui viennent d'être décrites en ce qu'une réaction unique d'un radical libre conduit en l'occurrence à la formation de plus d'un nouveau radical libre. L'un d'eux fait propager pour ainsi dire la chaîne, alors qu'un ou des autres en initient une ou des nouvelles. Un exemple des réactions de ce type vient de l'oxydation de l'hydrogène qui, dans des conditions déterminées, se déroule ainsi :

$$H + O_2 = OH^\cdot + O \qquad (IX)$$

$$OH^\cdot + H_2 = H_2O + H \qquad (X)$$

$$O + H_2 = OH^\cdot + H \ldots \qquad (XI)$$

Les radicaux résultant des réactions (IX) et (X) assurent la propagation de la chaîne non ramifiée, alors que l'atome d'oxygène possédant deux valences libres entre en réaction (XI) pour donner deux radicaux supplémentaires qui sont à l'origine de la ramification. C'est ainsi que l'on voit apparaître une quantité énorme de radicaux libres. Là réside la différence qui sépare les réactions considérées d'avec celles du premier type, dans lesquelles les concentrations des radicaux sont peu élevées. La « multiplication » des radicaux est responsable de l'allure du type avalanche que prend la réaction qui risque de devenir explosive. Toutefois, ces phénomènes donnent lieu eux aussi à des interruptions des chaînes. D'ailleurs, l'accélération violente de la réaction ne se produit que si la vitesse de la ramification est supérieure à celle de l'interruption.

Le taux de ramification est fonction du nombre de rencontres entre les particules aptes à la réaction et les molécules du corps initial, c.-à-d. qu'il est proportionnel à la concentration du corps et au volume du vase. La vitesse de l'interruption globale est composée de celle des interruptions ayant pour siège les particules de corps étrangers (elle est proportionnelle à la concentration de ces derniers) et de celle des interruptions intervenant aux parois (qui est proportionnelle à la superficie du vase). C'est ce qui implique l'existence de certaines conditions limites (critiques). Une variation de la pression, de la température, etc., est de nature à provoquer une brusque transition d'un déroulement lent de la réaction à l'explosion. Plus faible est la vitesse de la ramification, moins brutale est cette transition.

Le tétra-éthylplomb, l'iode et quelques autres substances incorporées au carburant font office d'antidétonants. Elles favorisent l'interaction avec les centres actifs (atomes et radicaux), qui fournit des composés stables.

On doit la théorie des réactions en chaîne à Séménov (U.R.S.S.), Hinshelwood (Grande-Bretagne) et autres savants.

3. Molécularité et ordre de la réaction

Suivant le nombre des molécules intervenant dans un acte élémentaire de la transformation chimique, on distingue les réactions monomoléculaires, bimoléculaires, et ainsi de suite. La probabilité d'une collision simultanée de plusieurs particules est très faible; aussi les réactions trimoléculaires sont-elles rares et les réactions tétramoléculaires sont inconnues.

La somme des exposants dans les équations du type (III.2), se rapportant aux concentrations variables, est appelée *ordre global de la réaction*; de cette manière, il détermine le caractère de la dépendance de la vitesse vis-à-vis de la concentration.

Dans les cas, assez nombreux, où le processus comporte plusieurs stades et, de ce fait, la présentation « brute » (I) ne traduit que l'état initial et l'état final du système, sans pour cela mettre en évidence le mécanisme du processus, de même que dans les cas où les conditions de l'expérience prévoient une forte différence des concentrations des réactifs, l'ordre de la réaction ne coïncide pas avec sa *molécularité*. A titre d'exemples de cette incoïncidence on peut citer les processus

$$2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2 \qquad \text{(XII)}$$

et

$$\underset{\text{sucre de canne}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fructose}}{C_6H_{12}O_6} \qquad \text{(XIII)}$$

qui sont des réactions du premier ordre. Le premier d'entre eux s'effectue vraisemblablement en deux stades:

$$N_2O_5 = N_2O_3 + O_2 \qquad \text{(XIV)}$$

et

$$N_2O_5 + N_2O_3 = 4NO_2 \qquad \text{(XV)}$$

avec $v_{XIV} \ll v_{XV}$. Dans la réaction (XIII) il est permis de négliger le décroissement de la concentration de l'eau, étant donné qu'elle est engagée dans la réaction en excès et d'autant plus qu'elle a une masse moléculaire relativement peu importante, c.-à-d. que l'on peut considérer dans l'équation

$$v_{XIII} = kc_{C_{12}H_{22}O_{11}}c_{H_2O}$$

c_{H_2O} = const.

Il existe des réactions d'ordre zéro (telles que la décomposition de certains composés à la surface de diverses matières, lorsque la vitesse de dégradation des substances ne dépend pas de leur concentration volumique) et des réactions d'un ordre fractionnaire (comme c'est le cas de processus à plusieurs stades, si les stades les plus lents ont des ordres différents mais que leurs vitesses soient commensurables). Bien sûr, il ne peut y avoir de molécularité zéro ni fractionnaire, car elle a trait au mécanisme de la réaction et non point à l'équation qui la décrit.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

La vitesse des réactions chimiques, dans la grande majorité des cas, se voit augmenter avec l'élévation de température. Elle se montre très sensible à la variation de température. Si, par exemple, on ne parvient pratiquement pas à réaliser à 15 % seulement la synthèse de H_2O à 20 °C (ce qui nécessiterait 54 milliards d'années), il ne faudra à cette fin que 50 mn à 500 °C, alors qu'à 700 °C la réaction s'effectue instantanément. C'est ce qui explique le brusque décroisse-

ment de la vitesse des réactions avec l'abaissement de température, d'où l'existence des systèmes freinés (voir p. 40).

Pourquoi le chauffage provoque-t-il une accélération aussi importante du processus? Etant donné que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la fréquence des collisions entre molécules, il semble, de prime abord, facile d'expliquer ce phénomène par les collisions plus fréquentes des particules réagissantes. Pourtant, cette hypothèse ne se trouve pas confirmée, car la vitesse d'agitation des particules ne s'accroît que de 1 à 2 % en cas d'un chauffage de 10°. En plus, si la collision des particules était, seule, une condition indispensable et suffisante pour la réalisation des réactions, on ne saurait expliquer la différence des vitesses de réactions intervenant aux concentrations identiques des réactifs; il serait également difficile de comprendre l'action du catalyseur, sa spécificité et beaucoup d'autres phénomènes. Enfin, si chaque collision entraînait un acte d'interaction, toutes les réactions deviendraient explosives, étant donné que les molécules contenues dans 1 cm^3 de gaz subissent chaque seconde une quantité de collisions tellement importante que les vitesses qui lui correspondent dépassent de centaines de milliards de fois celles que l'on observe dans les expériences; ainsi, pour $P = 1$ atm et $T = 500$ °C, le nombre de collisions survenant dans 1 cm^3 de gaz par seconde est égal à 10^{28} environ. Cette dernière considération ne contrarie nullement les fondements de l'équation du type (III.2), car le nombre de collisions entraînant la réaction est proportionnel au nombre total de celles-ci.

En 1879, le savant néerlandais Van't Hoff a découvert qu'une augmentation de température de 10 en 10° accroissait de 2 à 4 fois la vitesse des réactions homogènes (*règle de Van't Hoff*).

Cette règle fut précisée par la relation

$$\ln k = -\frac{a}{T} + b \qquad \text{(III.11)}$$

obtenue initialement par voie expérimentale par le savant suède Arrhenius (1889) et signifiant que le logarithme de la constante de vitesse d'une réaction est inversement proportionnel à la température absolue. Dans (III.11) a et b sont des coefficients indépendants à l'égard de la température et relevant de la nature des réactifs, c.-à-d. constants pour un processus considéré. Ils sont facilement trouvables si l'on dispose des valeurs de la constante de vitesse pour la réaction étudiée, valeurs correspondant à deux températures (en résolvant à cet effet deux équations à deux inconnues).

En supposant que seules soient aptes à la réaction les molécules appartenant à une modification particulière dite active (qui se forment à partir des molécules ordinaires par voie endothermique) et en admettant que la formation de cette modification soit un processus réversible et que la concentration en soit infinitésimale, Arrhenius a éten-

du l'équation traduisant la dépendance de la constante d'équilibre chimique par rapport à la température, à l'équilibre qui s'établit entre les molécules actives et inactives. C'est ce qui lui a permis de fonder son équation en la mettant sous la forme

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + C \quad \text{ou} \quad k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad \text{(III.12)}$$

où le facteur préexponentiel A représente le coefficient de proportionnalité ($\ln A = C$), et E_A ($= aR$), l'énergie de passage à l'état actif (on l'appelle habituellement *énergie d'activation expérimentale*). C'est ainsi que pour la décomposition de HI les données expérimentales fournissent la relation

$$k = 1{,}2 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\frac{44\,560}{RT}} \ (\text{cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}).$$

Pour les réactions entre les molécules à valences saturées, E_A est de l'ordre de dizaines de kilocalories par mole, pour les réactions mettant en jeu des atomes et radicaux libres elle est d'environ 1 à 10 kcal/mole, alors que s'il s'agit de l'interaction d'ions elle est voisine de zéro. Conformément à (III.12), pour une température donnée la vitesse de la réaction est d'autant plus élevée que E_A est moins grande ; c'est pourquoi nombreuses sont les réactions qui s'effectuent par un mécanisme comportant la mise en jeu de radicaux et atomes libres.

Les énergies d'activation de certaines réactions sont portées dans le *Tableau 9*.

Tableau 9

Energie d'activation E (kcal) de certaines réactions

Réaction	E	Réaction	E
$CH_3 + H_2 = CH_4 + H$	10,0	$2HI = H_2 + I_2$	44,0
$CH_4 = C + 2H_2$	80,0	$2NH_3 = N_2 + 3H_2$	78,0
$CH_3OH = CH_4 + CO$	45,5	$2NO_2 = 2NO + O_2$	26,5
$C_2H_5Br = C_2H_4 + 2HBr$	53,9	$2N_2O = 2N_2 + O_2$	58,5
$2Cl_2O = 2Cl_2 + O_2$	21,0	$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$	60,0

Après avoir mis en évidence le caractère de la relation entre E et k et établi son échelle, nous devons, l'équation (III.12) à l'appui, insister de nouveau sur la forte influence qu'exerce la température sur la vitesse de la réaction (la variation de température en progression arithmétique provoque une variation de la constante de vitesse en progression géométrique). Il importe d'ailleurs de souligner que, bien que la vitesse de la réaction varie notablement avec la tempéra-

ture, mais avec l'augmentation de $\overrightarrow{v}$ il y a aussi accélération de $\overleftarrow{v}$; c'est pourquoi la constante d'équilibre K, à la différence des constantes de vitesse $\overrightarrow{k}$ et $\overleftarrow{k}$ [voir équation (III.7)] varie relativement peu. L'oscillation de la grandeur E pour diverses réactions dans des limites pas très étendues traduit également une variation relativement peu importante du coefficient thermique des vitesses de diverses réactions, ce qui satisfait à la règle de Van't Hoff. Il découle en outre de l'équation (III.12) que l'influence de la température sur la vitesse de la réac ion sera d'autant plus considérable que l'énergie d'activation est plus grande.

L'échelle de la grandeur E nous porte en plus à une autre conclusion d'importance. En considérant le facteur préexponentiel A (dans III.12) en tant que valeur, obtenue par extrapolation, de la constante de vitesse k_{max} pour $E = 0$, c.-à-d. en supposant qu'elle corresponde à un cas extrême (où la totalité des particules sont capables d'entrer en réaction), on peut mettre l'équation (III. 12) sous la forme suivante:

$$k = k_{max} e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(III.13)}$$

1. Théorie de la cinétique chimique

En s'inspirant des concepts sur les particules actives, on emploie en cinétique chimique deux méthodes représentant des interprétations différentes du fondement théorique d'un même phénomène. Elles s'appellent *théorie des collisions actives* et *théorie du complexe activé*

Théorie des collisions actives. Elle est fondée sur un concept énonçant que, pour qu'une réaction se produise, il suffit un rapprochement étroit des particules; c'est pourquoi la vitesse de la réaction doit être proportionnelle au nombre de chocs entre elles pendant un laps de temps donné. Des calculs exécutés pour les réactions bimoléculaires ont montré que la proportion des molécules engagées en réaction, par rapport à celles entrées en collision, est infime: elle est de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-20}. Plusieurs facteurs sont responsables de cette énorme disproportion.

Les molécules entrées en collision ne provoquent pas nécessairement la réaction si elles ne sont pas orientées de façon adéquate, c.-à-d. à condition qu'elles ne forment pas une configuration favorisant la rupture de telles liaisons et l'établissement de telles autres. L'interaction se trouve favorisée si le choc des molécules se produit en positions mettant en contact leurs portions douées d'aptitudes réactionnelles. La nécessité d'une orientation appropriée réduit sensiblement le nombre d'actes d'interaction survenant lors de la colli-

sion de molécules actives; cet effet revêt une importance particulière lorsqu'il s'agit de molécules à structure évoluée. Si, par exemple, l'acide benzoïque C_6H_5—COOH réagit facilement avec un alcool ROH, les composés du type $X_2C_6H_3$—COOH (où X = F, Cl, Br) réagissent lentement avec ledit alcool, car les halogènes X, situés à proximité, exercent un effet d'écran sur le centre réactionnel. La proportion des collisions à orientation adéquate est évaluée à l'aide d'un *facteur de probabilité* ou *facteur stérique*, appelé encore *facteur P*. Il est nettement inférieur à l'unité et il est d'autant moins grand que les molécules de réactifs sont plus complexes. On le détermine en comparant la vitesse calculée à celle trouvée par voie expérimentale. On peut également se heurter à d'autres difficultés. Si, par exemple, l'interaction fournit des molécules excitées, il faudra, en vue de leur stabilisation, faire ce qu'on appelle « larguer » l'énergie excédentaire; dans le cas contraire la molécule qui vient de prendre naissance subira une dégradation. Pour ce faire, on doit disposer d'un « tiers corps » (dont la fonction peut dans certains cas être remplie par la paroi du vase de réaction). Des obstacles d'ordre quantique sont eux aussi admissibles, lorsque le déroulement du processus donne lieu à un changement d'état électronique et que la probabilité de certaines transitions électroniques n'est pas grande, ce qui a pour effet un ralentissement de la réaction.

Enfin, et c'est le point principal (étant donné que les causes énumérées ne sont susceptibles de réduire le nombre des collisions génératrices que dans les cas isolés), pour que les collisions soient efficaces, il est indispensable qu'elles se fassent entre les particules possédant une certaine énergie, excédentaire par rapport à l'énergie moyenne.

La théorie cinétique moléculaire des collisions fait ressortir que

$$k = Z'\sqrt{T}\cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \tag{III.14}$$

où Z' est un coefficient indépendant de la température et déterminé par la molécularité du processus; pour les réactions bimoléculaires on a

$$Z' = 10^{-3}N_0(r_1 + r_2)\sqrt{8\pi R\frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B}}, \tag{III.15}$$

où r_1 et r_2 sont les rayons des molécules et M_A et M_B, les masses moléculaires des réactifs. Dans (III.14) E est l'énergie d'activation vraie.

Il faut souligner que bien que (III.14) traduise la dépendance de k envers la température, mais, en règle générale, $k_{calc} \gg k_{trouvé}$ (quelquefois de plusieurs ordres). Il en ressort précisément qu'il est nécessaire de mettre en jeu le facteur P mentionné ci-dessus, dont les valeurs, conformément à ce qui vient d'être dit, peuvent atteindre 10^{-3} à 10^{-4}, et pour les réactions très lentes même 10^{-6} à 10^{-9}.

Se proposant d'expliquer la nature des molécules activées, le chercheur russe Alexéev (1915-1924) fit appel à la loi de Maxwell-Boltzmann. Cette loi se présente graphiquement sous la forme d'une

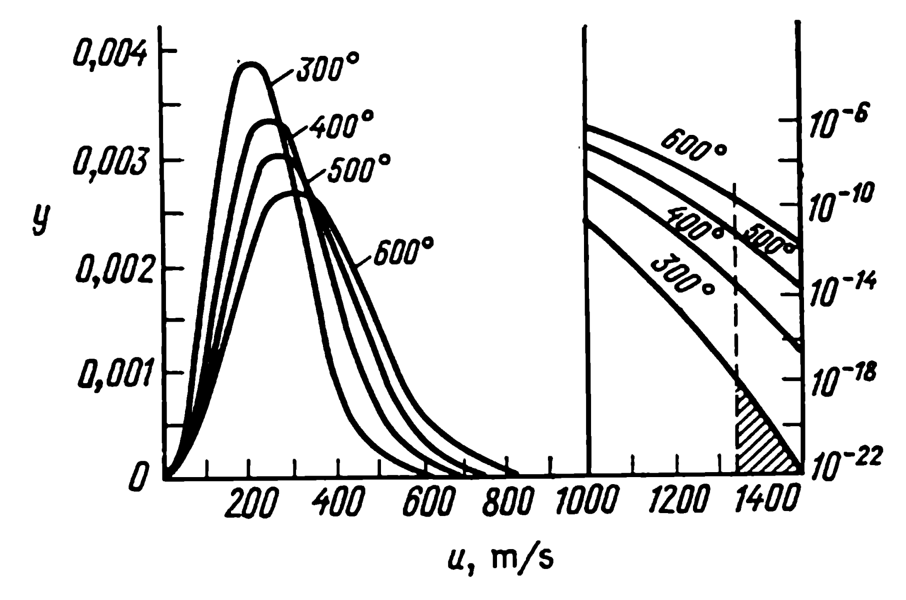


Fig. 38. Courbes de distribution des vitesses entre les molécules N_2O_5 (g) aux différentes températures:

y — proporiton des molécules dont la vitesse est comprise dans les limites entre u et $u + 0,01$ m/s

courbe traduisant la répartition des molécules entre leurs vitesses, pour une température donnée. Un exemple concret d'une telle distribution est donné par la figure 38. La vitesse des molécules est portée sur l'axe des abscisses, et le pourcentage des molécules animées de vitesses comprises dans des limites déterminées (allant en l'occurrence de u à $u + 0,01$ m/s), sur l'axe des ordonnées. Chacune de ces courbes isothermes monte d'abord en flèche, passe par un maximum (il correspond à la vitesse la plus probable à une température donnée), pour descendre ensuite en pente douce, en s'approchant de façon asymptotique de l'axe des abscisses. Etant donné qu'aux grandes valeurs de u les isothermes se fondent pratiquement avec l'axe des abscisses, les courbes pour $u > 1000$ m/s sont données sous un grossissement très fort (ce dont témoigne la partie de droite de la figure 38, suivant l'axe des ordonnées). L'aire confinée entre chaque courbe et l'axe des abscisses est proportionnelle au nombre total des particules dont la vitesse est comprise entre 1350 et 1500 m/s.

L'énergie des molécules est fonction de la vitesse de leur agitation. Aussi leur « spectre » énergétique sera-t-il similaire à celui qui vient d'être envisagé. Il est représenté schématiquement par la figure 39. A l'encontre de la figure 38 l'aire située au-dessous de l'isotherme de la figure 39 sera égale, compte tenu que

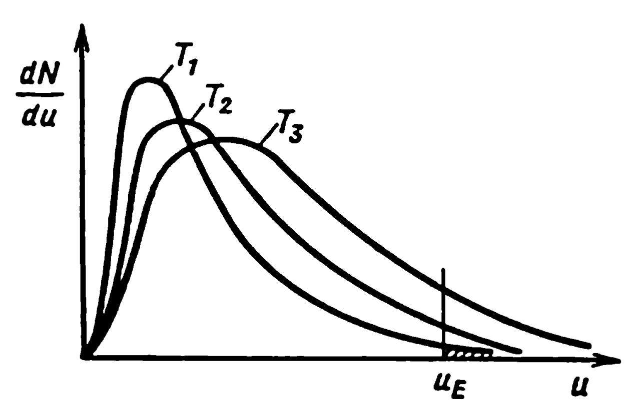


Fig. 39. Distribution des molécules entre leurs énergies cinétiques aux différentes températures (schéma)

$$T_3 > T_2 > T_1$$

$$\int_0^\infty \frac{dN}{du}\, du = N,$$

au nombre total de particules. Seules seront aptes à la réaction les particules dont l'énergie satisfait à un certain seuil u_E. L'énergie correspondant à la grandeur u_E (déduction faite de l'énergie moyenne des molécules) représente donc l'énergie d'activation. Le nombre des particules aptes à la réaction est égal à

$$\int_{u_E}^\infty \frac{dN}{du}\, du = N_E.$$

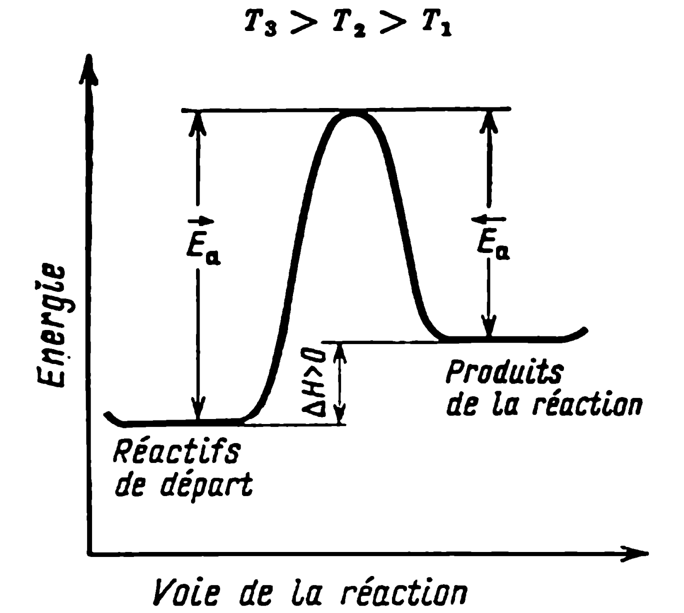


Fig. 40. Variation de l'énergie du système en réaction endothermique (schéma)

Il est représenté graphiquement par l'aire hachurée dans la figure 39. Le rapport de celle-ci à la totalité de l'aire située sous l'isotherme est égal à la fraction de molécules actives. Cette dernière, conformément au principe de Maxwell-Boltzmann, se traduit par la formule

$$\frac{N_E}{N} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}}. \qquad \text{(III.16)}$$

Il ressort de cette équation que la proportion des particules aptes à la réaction est infime.

On en déduit que seules seront génératrices les collisions entre les particules possédant un excès d'énergie suffisant qui n'est autre que l'*énergie d'activation E* (rapportée à 1 mole du corps résultant

de la réaction). Elle est fonction de la nature des corps réagissants et traduit la nécessité d'affaiblir des liaisons dans les molécules entrant en réaction. Les figures 40 et 41 rendent ces conceptions plus explicites. L'allure du processus est ici portée horizontalement, et l'énergie de l'ensemble des corps considérés, verticalement. Si la réaction directe est endothermique, le diagramme de l'équation traduisant l'énergie des molécules des corps réagissants, des produits de la réaction et des molécules actives sera représenté par le graphique du type 40; en cas de réactions exothermiques, par celui du type 41. Dans ces graphiques $\overrightarrow{E_a}$ et $\overleftarrow{E_a}$ sont les énergies d'activation des réactions directe et inverse. Conformément au principe de conservation de l'énergie, la différence entre elles est égale à l'effet thermique de la réaction.

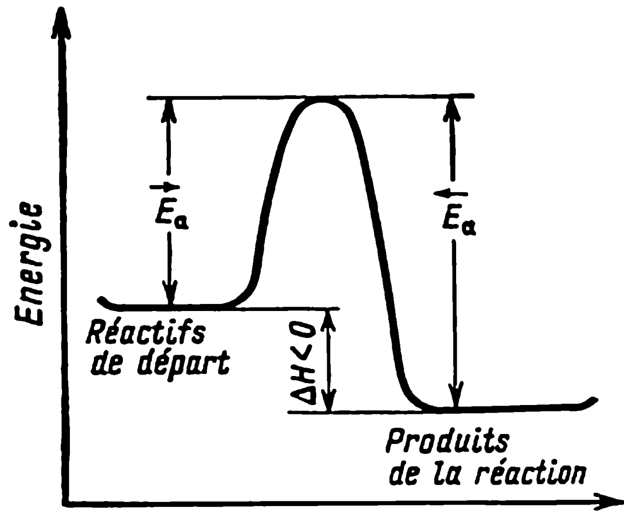


Fig. 41. Variation de l'énergie du système en réaction exothermique (schéma)

Moins importante est la barrière énergétique (c.-à-d. plus à gauche sont tracées les verticales dans la figure 38 et les verticales u_E dans la figure 39), plus facilement s'effectuera le processus, c.-à-d. plus grande sera sa vitesse; au point de vue quantitatif, cette conclusion correspond à l'équation (III.14).

Avec l'élévation de température la répartition des molécules entre leurs énergies se trouve modifiée : la courbe se déplace légèrement vers la droite, la partie supérieure en devient plus basse et sa pente plus douce (voir fig. 39), tout cela à cause d'un accroissement sensible du nombre des particules à énergie supérieure à E_1. On peut en juger en comparant les aires situées au-dessous des portions de courbes se trouvant à droite par rapport aux verticales. De cette manière, l'augmentation de température provoque un accroissement sensible du nombre de particules actives et par voie de conséquence une accélération considérable de la réaction.

Théorie du complexe activé. Cette théorie est fondée sur l'hypothèse énonçant qu'au cours de l'interaction la configuration initiale des atomes se transforme en configuration finale par suite d'une modification continue des distances interatomiques. Les produits de la réaction ne peuvent s'obtenir qu'à condition de la formation

d'une configuration intermédiaire appelée *état de transition* ou *complexe activé*. (La notion en fut mis en usage par Eyring et Polanyi en 1935.) Cette configuration est constituée d'atomes de réactifs, mais les liaisons anciennes n'en sont pas entièrement détruites, alors que les liaisons nouvelles n'ont pas eu le temps de s'établir complètement. La formation de cette configuration implique une dépense d'énergie qui n'est autre que l'énergie d'activation. La nécessité de la mise en jeu préalable d'une certaine énergie lors du rapprochement des particules s'explique par l'existence d'une répulsion mutuelle de celles-ci, due à l'identité des électrons (effet d'échange). Les liaisons anciennes n'étant pas encore détruites lors de la formation de l'état de transition, il en résulte que l'énergie d'activation est nettement inférieure à celle de dissociation. La conformation du complexe activé et ses propriétés ne sont pas connues pour la grande majorité des réactions. Il n'en reste pas moins que l'on est en mesure d'obtenir, au moyen de calculs approximatifs basés sur la mécanique quantique, des résultats qualitatifs contribuant à comprendre les principes qui régissent le déroulement des processus. Ces calculs reposent sur l'analyse de la variation que subit l'énergie potentielle du système lors de la réaction d'un atome (C) avec une molécule diatomique (AB), la réaction ayant pour formule

$$AB + C \rightleftharpoons A + BC. \qquad (XVI)$$

Les dépenses énergétiques requises pour le rapprochement de C et AB seront les moins importantes s'il se produit le long de la ligne qui fait le prolongement de la direction de la liaison A—B, c.-à-d. de la manière suivante:

C—A—B

o—o—o

Au fur et à mesure que l'atome C s'approche de la molécule AB, la liaison A—C s'affermit, alors que la liaison A—B s'affaiblit. Dès qu'une certaine distance est atteinte, il y a naissance du complexe activé A...B...C qui est une entité instable; il se décompose pour donner A et BC. La variation de l'énergie potentielle d'un système de trois atomes au cours de l'interaction de C avec AB peut être traduite par un diagramme, en citant en exemple le processus

$$H + H_2 \rightarrow \underset{d_1}{H \ldots H} \underset{d_2}{\ldots H} \rightarrow H_2 - H$$

C'est une surface tridimensionnelle (fig. 42) qui se présente sous la forme de deux « gorges » profondes divisées par un « col » relativement peu élevé. La projection des profils isoénergétiques de cette surface est représentée par la figure 42*b*. La voie du processus est représentée par la courbe grasse. Le plateau répond aux trois atomes

nettement distancés. La voie de l'interaction la plus avantageuse, au point de vue énergétique, passe par le fond de l'une des « gorges », puis franchit le point du col correspondant au complexe activé, pour emprunter ensuite un trajet descendant par le fond de l'autre gorge. Si l'on fait, suivant cette voie la plus probable de la réaction, une coupe verticale perpendiculaire au plan du dessin et que l'on la développe en une ligne confinée dans un même plan, on obtiendra le profil de la voie de la réaction, traduisant la variation d'énergie

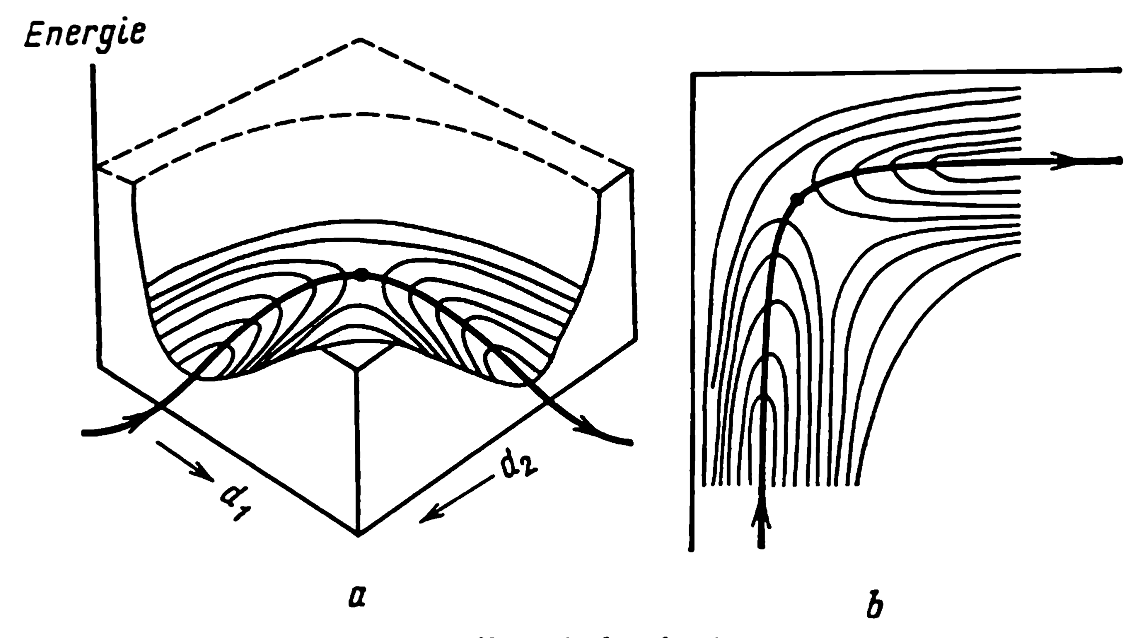


Fig. 42. Allure de la réaction:
a — représentation tridimensionnelle; *b* — en projection
Chaque courbe correspond à un niveau d'énergie déterminé. La flèche indique la voie (coordonnée) du processus; le contour plein (point col) correspond au complexe activé (schéma)

tout au long de celle-ci. Cette courbe sera similaire à celle représentée par la figure 40. L'axe des abscisses (la coordonnée de la réaction) traduira dans ce graphique les changements survenus dans les positions des noyaux et dans la répartition des électrons au fur et à mesure de la réalisation de chaque acte de la réaction. Le maximum correspondra au complexe activé. La différence des enthalpies propres à l'état de transition et aux réactifs de départ n'est autre que l'énergie d'activation de la réaction directe; la différence analogue pour les produits de la réaction traduira l'énergie d'activation de la réaction inverse. Une analyse théorique conduit à la conclusion que, strictement parlant, l'énergie d'activation E_a (ΔH_a) représente en l'occurrence la différence entre les niveaux des énergies au point zéro correspondants.

De cette manière, l'édification de la surface d'énergie potentielle permet de conclure aussi bien de la nature du complexe activé que des distances interatomiques et de la valeur de l'énergie d'activation,

c.-à-d. qu'elle nous fournit des renseignements indispensables au calcul théorique de la vitesse d'une réaction sur la base des propriétés des molécules initiales. C'est pourquoi la théorie en question est quelquefois appelée *théorie des vitesses absolues*. Des difficultés d'ordre mathématique ne permettent pas, il est vrai, d'effectuer un calcul rigoureux. Si bien que des calculs, d'ailleurs approximatifs, n'ont été exécutés que pour des systèmes simples, comme c'est le cas de la réaction

$$D + H_2 = HD + H$$

Pourtant, ces difficultés ne sont pas des obstacles de principe, ce qui nous incite à croire qu'elles seront surmontées dans les années à venir.

La théorie de l'état de transition donne l'expression suivante pour la constante de vitesse:

$$k = \chi \frac{k_0 T}{h} e^{-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S_a^\circ}{R}}. \qquad \text{(III.17)}$$

Ici χ est ce qu'on appelle *coefficient de probabilité* ou *de transmission*, qui traduit la vitesse de passage du complexe activé par le point col, c.-à-d. la probabilité de conversion de celui-ci en produits de la réaction, k_0 est la constante de Boltzmann, ΔH_a° et ΔS_a° sont respectivement l'enthalpie standard (l'énergie d'activation E_a) et l'entropie de formation dudit complexe.

On notera que, selon (III.17), la vitesse de la réaction est déterminée non point par ΔH_a° d'activation, mais par ΔG_a° d'activation.

La confrontation de (III.16) avec l'équation

$$k = P \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad \text{(III.18)}$$

interprétant les faits exposés aux pages 128 à 129 témoigne que le facteur P traduit l'influence qu'exerce la variation d'entropie au cours de l'activation. S'il s'agit de l'interaction de molécules simples, ΔS_a° est très faible, pour des molécules complexes elle peut être considérable. Pour les réactions très rapides (P est relativement élevé), $\Delta S_a^\circ \gg 0$, pour les réactions très lentes (P est très faible), $\Delta S_a^\circ \ll 0$. On peut envisager des cas où une forte valeur de ΔS_a° va de pair avec une valeur très peu élevée de ΔG_a°; on observera cette relation dans les cas où la valeur de ΔH_a° est importante. La dénaturation des protides sert d'exemple des processus de ce genre. Dans cette réaction, grâce à la dislocation et la désagrégation de la structure des protides et par suite de la rupture, lors de l'activation, d'une partie des liaisons pont salines unissant les groupements acides et basiques, l'entropie se voit augmenter pendant l'activation ($\Delta S_a^\circ > 0$) et, bien que l'énergie d'activation soit élevée, ΔG_a° est faible, aussi la vitesse de la réaction est-elle considérable.

L'équation (III.14) de même que l'équation (III.17) sont donc des équations du type de celle d'Arrhenius, c.-à-d. du type (III.12).

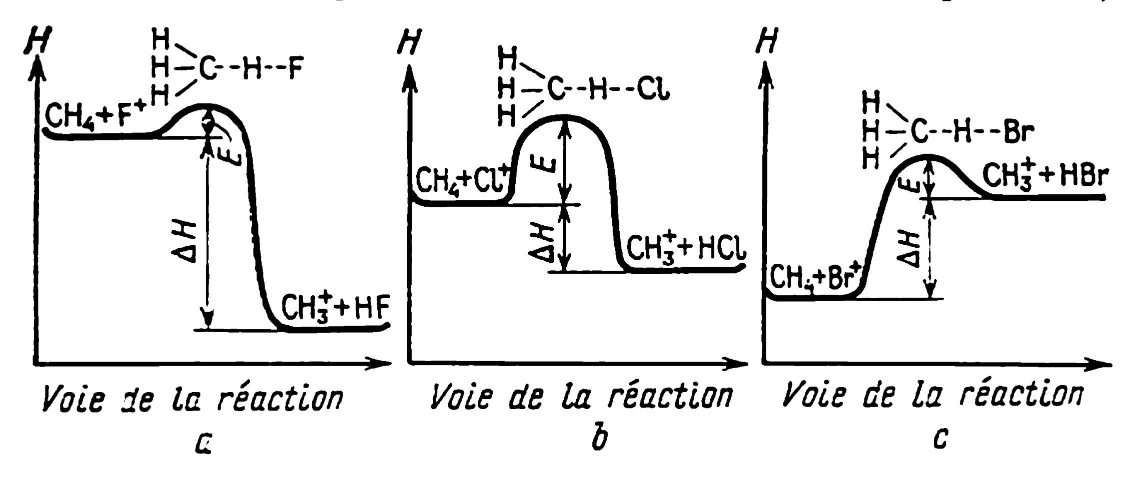


Fig. 43. Voies des réactions
CH_4 (g) + Hal^+ (g) = CH_3^+ (g) + HHal (g)
où Hal = F (*a*); Cl (*b*); Br (*c*) (schéma)

On peut recourir à toutes les trois, mais le plus souvent on utilise (III.17) comme ayant les assises théoriques les plus solides.

Une juste interprétation de la relation $k=f(T)$ est également possible si l'on s'inspire de la théorie des collisions ou bien de celle de l'état de transition. Les déviations deviennent considérables pour $(E/RT) < \sim 5$, c.-à-d. aux températures élevées et en cas de réactions rapides.

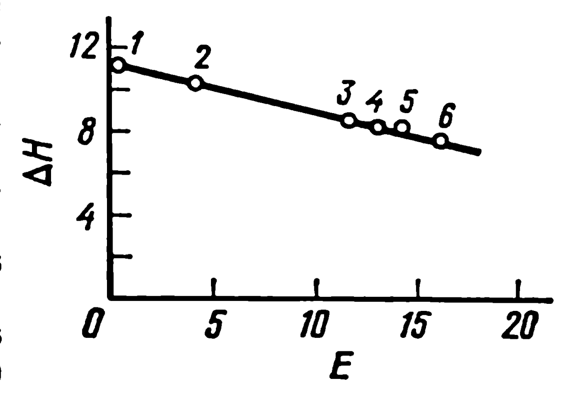


Fig. 44. Relation entre l'énergie d'activation E (kcal/mole) et l'effet thermique ΔH (kcal/mole) dans les réactions
CH_3^+ (g) + RH(g) = CH_4 (g) + R^+ (g)
où R=CH_3 (*1*); C_2H_5 (*2*); *iso*-C_4H_9(*3*); *iso*-C_5H_{11} (*4*); *iso*-C_6H_{13} (*5*); $(CH_3)_3C$ (*6*)

Les constantes énergétiques des équations (III.12), (III.14) et (III.17) sont reliées par une relation simple

$$E_A = E + {}^1/_2RT = \Delta H_a^\circ + RT \tag{III.19}$$

permettant de trouver directement, d'après l'énergie d'activation E_A expérimentale, les grandeurs qui ne se prêtent pas à la détermination. Il y a lieu de noter à cet égard que dans toutes les trois théories les paramètres énergétiques ayant trait à l'activation sont à peu près identiques. En effet, autant que l'on sache, E_A oscille, en règle générale, dans les limites de 10 à 60 kcal/mole environ,

alors que la valeur de RT ne s'élève, aux températures ordinaires, qu'à 0,6 kcal, chiffre souvent commensurable avec l'erreur imputable au mode de détermination de E_A.

En conclusion, on va mentionner deux faits particuliers.

Les processus similaires sont caractérisés par une variation régulière de E. Ainsi, la diminution de l'aptitude réactionnelle dans la série F^+—Cl^+—Br^+ fait augmenter l'énergie d'activation $\overrightarrow{E}$ lors du processus

$$CH_4\ (g) + Hal^+\ (g) = CH_3^+\ (g) + HHal\ (g)$$

avec l'accroissement du numéro atomique de l'halogène, tandis que la diminution de la solidité de la liaison dans la série H—F, H—Cl, H—Br conditionne le passage des processus exothermiques (a) et (b) au processus endothermique (c) (fig. 43).

Bien que dans le cas général il n'existe pas de relation entre l'effet thermique et l'énergie d'activation, les phénomènes similaires sont pourtant caractérisés par un parallélisme de la variation de ΔH et de E (fig. 44).

CHAPITRE IV

INFLUENCE DU CATALYSEUR

1. Généralités

Le catalyseur * est un corps qui soit modifie sensiblement la vitesse d'une réaction, soit déclenche celle-ci en cas où elle ne marche pas mais est en principe réalisable, c.-à-d. que $\Delta G < 0$. C'est ainsi que le mélange aluminium-iode ne manifeste, à la température de chambre, aucun signe d'interaction, mais il suffit une goutte d'eau pour provoquer une réaction violente $[(\Delta G^\circ_{298})_{AlI_3} = -72{,}671$ kcal/mole]. Plus rares sont les cas où l'on observe le phénomène d'*autocatalyse*, quand un des produits de la réaction fait office de catalyseur. L'énorme intérêt pratique des catalyseurs tient à la possibilité d'obtenir rapidement et en grandes quantités, sans dépenser de l'énergie, les substances les plus variées.

Quoique les phénomènes catalytiques fussent connus depuis longtemps (préparation d'alcools, d'éthers et d'esters, du vinaigre, du vin, etc.), il fallut cependant attendre le XIXe siècle pour que l'on prêtât attention à leurs particularités caractéristiques.

Suivant que le catalyseur se trouve dans la même phase que les corps réagissants, étant uniformément distribué dans la zone de

* Le chimiste allemand Bertzelius fut le premier à mettre en usage (1836) le terme de *catalyse* (du gr. *katalusis*, dissolution).

réaction, ou qu'il forme une phase individuelle, on distingue la *catalyse homogène* et la *catalyse hétérogène*. En cas de cette dernière, l'accélération du processus est généralement due à l'action catalytique de la surface d'un solide (du catalyseur s'entend). Dans la catalyse hétérogène on utilise des métaux de transition, leurs oxydes, sulfures et autres composés. Comme catalyseurs homogènes on emploie d'habitude des solutions d'acides, de bases, de sels et en premier lieu des solutions de sels formés par les éléments *d* (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, etc.).

Il existe une énorme disproportion entre les quantités des réactifs et du catalyseur (quoique l'effet de ce dernier soit à peu près proportionnel à sa quantité relative). C'est ainsi qu'une partie massique de catalyseur provoque la conversion d'un million de parties massiques d'ammoniac lors de l'oxydation de celui-ci en acide nitrique. Cette disproportion est particulièrement grande quand il s'agit des catalyseurs aussi actifs que sont les enzymes, promoteurs des phénomènes biologiques: une seule molécule de l'enzyme dite catalase est capable de décomposer en 1 seconde 100 000 molécules de H_2O_2.

Au cours de la réaction catalytique le catalyseur demeure chimiquement inchangé, et sa quantité reste constante (si l'on fait abstraction de l'entraînement mécanique et de la possibilité de déroulement de réactions parasites dans lesquelles le catalyseur intervient comme réactif).

Les catalyseurs se distinguent par la sélectivité de leur action. C'est ainsi que sur l'oxyde d'aluminium, à 350 à 360 °C, il y a déshydratation de l'éthanol

$$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$$

alors qu'en présence de cuivre, à 200 à 250 °C, il se produit sa déshydrogénation

$$C_2H_5OH = CH_3CHO + H_2$$

En l'absence de catalyseur les deux réactions se déroulent parallèlement. La spécificité de l'action est particulièrement grande en cas de catalyseurs biologiques. La sélectivité dépend non seulement de la nature du catalyseur mais aussi des conditions dans lesquelles il est mis en œuvre. En présence de catalyseur on parvient à réaliser des réactions possibles en principe mais qui en l'absence de catalyseur n'ont pas lieu (parmi celles-ci on notera notamment de nombreuses réactions de biosynthèse de molécules complexes).

Le catalyseur n'influe pas sur l'équilibre vrai, c.-à-d. qu'il ne change point la constante d'équilibre ni les concentrations équilibrées. Il accélère au même point la réaction directe et la réaction inverse. Si l'augmentation de température non seulement accélère le processus mais aussi déplace l'équilibre, le catalyseur ne fait que modifier le temps requis pour établir cet équilibre; il sera d'autant

plus bref que le catalyseur est plus actif. En introduisant le catalyseur dans la zone de réaction des processus exothermiques, il est possible d'obtenir un abaissement de température, sans faire aucune concession sur la vitesse du processus ; c'est là un facteur d'importance capitale, car nombre de réactions présentant de l'intérêt industriel s'effectuent avec dégagement de chaleur.

La présence de corps étrangers dans la zone de réaction produit des effets différents sur le catalyseur : tantôt ces corps sont sans effet, tantôt ils amplifient l'action du catalyseur ou, par contre, l'atténuent ou même l'arrêtent. Les corps accélérateurs des phénomènes catalytiques s'appellent *promoteurs* ou *activeurs*. C'est ainsi qu'une faible addition de sulfates de métaux alcalins fait augmenter de centaines de fois l'activité de V_2O_5 qui catalyse l'oxydation de SO_2 en SO_3. D'autre part, l'oxygène et ses composés sont des *poisons catalytiques* provoquant un empoisonnement réversible d'un catalyseur au fer; au cours de la synthèse de NH_3, un mélange azote-hydrogène neuf, soigneusement épuré, remédie à l'empoisonnement de ce catalyseur *. Or, la présence de soufre et de ses composés dans cette réaction entraîne un empoisonnement irréversible du catalyseur : il s'avère impossible de rétablir son activité en l'exposant à l'action d'un mélange neuf.

La technique de préparation et de traitement du catalyseur joue un rôle important. Plus sa surface est fragmentée, variable et développée, plus son activité sera élevée. Le mode de préparation du catalyseur aux basses températures ne permet pas à ses particules de prendre des formes plus stables.

C'est ainsi que les phénomènes catalytiques se présentent dans leurs grandes lignes.

2. Eléments de théorie de la catalyse

L'effet que produit le catalyseur est dû au fait qu'il entre dans des réactions intermédiaires avec les corps réagissants pour orienter la réaction dans son ensemble vers une nouvelle voie. Les phénomènes catalytiques complexes s'effectuent dans plusieurs directions conduisant à des produits variés, mais la condition stipulant que $\Delta G < 0$ doit être respectée en tout cas (certes, le processus qui se voit accélérer n'est pas nécessairement celui pour lequel la valeur de ΔG est la plus négative). Les composés intermédiaires sont généralement jugés d'après leurs caractères implicites ; rares sont les cas où l'on parvient à mettre en évidence leur existence (au moyen de l'analyse spectrale par exemple).

Si l'on met à part les cas relativement peu nombreux de l'accélération résultant de l'intervention d'une réaction en chaîne, lorsque

* Il existe des corps — métaux ou sels — qui inhibent les poisons. Il sont appelés *activants* ou *protecteurs*. (*N.d.T.*)

l'on voit apparaître des entités riches en énergie (voir p. 121), l'effet produit par un catalyseur positif s'explique essentiellement par le fait qu'en modifiant le mécanisme de la réaction, il diminue l'énergie d'activation. (Il ressort de ce qui précède que $\overleftarrow{E}$ et $\overrightarrow{E}$ se trouvent

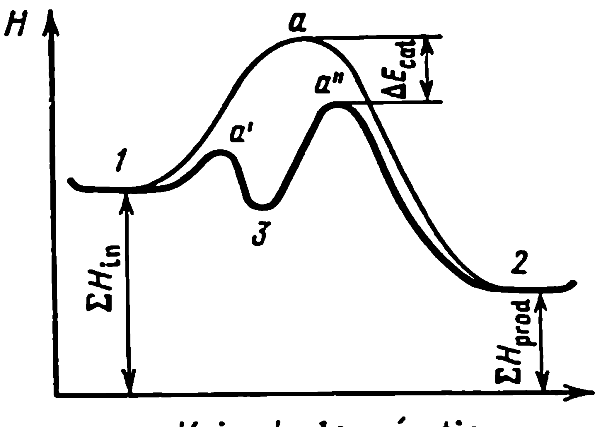


Fig. 45. Voie d'une réaction de catalyse homogène (courbe *1-a'-3-a"-2*) (schéma) : ΔE_{cat} — décroissement de l'énergie d'activation sous l'effet du catalyseur ; *1* — corps de départ ; *2* — produits finals ; *3* — composé intermédiaire (courbe *1-a-2* — voie de la réaction non catalysée)

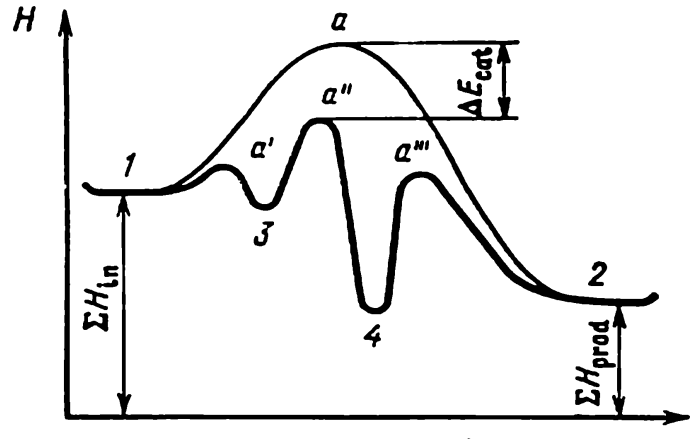


Fig. 46. Voie d'une réaction de catalyse hétérogène (courbe *1-a'-3-a"-4-a'''-2*) (schéma) :
ΔE_{cat} — décroissement de l'énergie d'activation sous l'effet du catalyseur ; *1* — corps de départ ; *2* — produits finals ; *3* — corps de départ adsorbés ; *a"* — complexe activé adsorbé ; *4* — produits de la réaction adsorbés (courbe *1-a-2* — voie de la réaction non catalysée)

réduites d'une même quantité, c.-à-d. que les réactions contraires s'accélèrent en même point.)

Les figures 45 et 46 représentent schématiquement les variations que subit l'énergie d'un système en réaction, si l'on suit les voies de la réaction : non catalytique (courbes maigres) et catalytique

(courbes grasses). Le décroissement de l'énergie d'activation en présence de catalyseurs — ΔE_{cat} (pour plus de détails voir p. 141) — sera d'autant plus important que le catalyseur est plus actif. C'est ainsi que l'énergie d'activation de la réaction $2HI = H_2 + I_2$ est ramenée, en présence de Au, de 44 à 25, et en présence de Pt, à 14 kcal. L'action des catalyseurs peut également être illustrée par la figure 39; le déplacement de la verticale u_E vers la gauche traduit l'accroissement de proportion des particules aptes à la réaction.

Afin de pouvoir estimer l'ordre de grandeur de l'effet accélérateur d'un catalyseur, adressons-nous à l'équation (III.12). Etant donné que la grandeur E constitue le numérateur de l'exposant négatif, on conçoit que même un décroissement relativement peu important de celle-ci sous l'effet du catalyseur doit entraîner une augmentation considérable de la constante de vitesse. En effet, si E passe de 50 à 30 kcal/mole, il se produit (à $T = 500$ K) une accélération de la réaction de

$$e^{\frac{\Delta E_{cat}}{RT}} = e^{\frac{20\,000}{2 \cdot 500}} = e^{20} \approx 4{,}85 \cdot 10^8 \text{ fois.}$$

Or, la pratique enseigne qu'il existe des processus dans lesquels E accuse un décroissement de 2 ou 3 fois et davantage. Ainsi, Pt ramène la valeur de E dans la réaction

$$2SO_2\,(g) + O_2\,(g) = 2SO_3\,(g)$$

de 60 à 15 kcal/mole. L'énergie d'activation des processus catalytiques homogènes est normalement supérieure à l'énergie d'activation des processus catalytiques hétérogènes. Si dans ces derniers, où l'on observe une accélération de 10^6 à 10^{16} fois, E se chiffre par environ 15 à 30 kcal/mole, dans les processus enzymatiques elle ne s'élève qu'à 8 à 12 kcal/mole.

Il en va ainsi, au point de vue formel, de l'énergie mise en jeu dans les phénomènes catalytiques *.

Comment se présente donc le *mécanisme* de l'action des catalyseurs?

En ce qui concerne les réactions homogènes, on considère que le catalyseur forme dans la même phase des produits intermédiaires

* Les calculs similaires à celui qui précède ne s'accordent pas toujours d'une manière satisfaisante avec l'expérience. La cause de cette divergence réside dans le fait que le catalyseur est susceptible non seulement de diminuer E mais aussi d'augmenter l'entropie d'activation (voir plus bas). On doit alors, conformément à l'équation (III. 16), prendre également en considération pendant le calcul le facteur $e^{(\Delta S_a)_{cat}/R}/e^{(\Delta S_a)_{non\,cat}/R}$. Il ne faut pas tenir compte de ce facteur si l'on peut présumer que la conformation du complexe activé par rapport aux molécules initiales reste invariable tant en l'absence de catalyseur qu'en présence de celui-ci.

aptes à la réaction, de sorte qu'un processus à déroulement lent, tel que la réaction

$$A + B = AB$$

s'effectue en présence de catalyseur C en deux étapes:

$$A + C = AC$$

et

$$AC + B = AB + C$$

c.-à-d. qu'il y a formation d'entités intermédiaires AC (puis du complexe activé ABC) qui fournissent en définitive les produits finals et le catalyseur régénéré. A titre d'exemple on peut citer la réaction

$$CH_3C-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}(g) = CH_4(g) + CO(g)$$

pour laquelle $E = 45{,}5$ kcal/mole. La réalisation de cette réaction en présence de vapeur d'iode déclenche un processus à deux stades avec $\Delta E_{cat} = 13$ kcal/mole (ce qui équivaut à une accélération de 10^5 fois).

Ici la valeur de ΔE_{cat} (voir fig. 45) constitue la différence entre l'enthalpie de formation d'un complexe activé contenant le catalyseur (point a'') et l'enthalpie de formation d'un complexe activé ne renfermant que des corps de départ (point a). Même si la différence globale des niveaux *1-a'* et *3-a''* est supérieure à la différence des niveaux *1-a*, autrement dit si $(E_1 + E_2) > E_{non\ cat}$, mais que $E_1 < E_{non\ cat}$ et $E_2 < E_{non\ cat}$, dans ce cas aussi la vitesse de la réaction augmentera.

Les caractères des composés intermédiaires que donne le catalyseur sont différents. Pour les réactions entre acides et bases, lorsque les doublets électroniques sont transférés sans donner lieu à un dédoublement des paires d'électrons (cas de la rupture hétérolytique des liaisons de valence), ce seront des complexes du type de sels; pour les réactions d'oxydo-réduction, lorsque les paires électroniques se voient découpler (cas des réactions homolytiques ou radicalaires), ce seront, en règle générale, des complexes avec participation de molécules ou ions contenant des métaux à valence variable. Le premier groupe embrasse les réactions ayant pour catalyseur des acides ou des bases; ce sont les réactions d'addition (ou les réactions par déplacement ou par élimination) des molécules polaires. Dans le second groupe se classent les réactions ayant pour catalyseurs les ions des éléments *d* ou les complexes qu'ils donnent (notamment, les réactions mettant en jeu des atomes H ou O). Dans ces dernières le transfert d'électron se fait à la faveur des phénomènes alternants d'oxydation et de réduction de l'ion renfermant le métal. En voici un exemple:

$$\underset{\text{catalyseur}}{Mn^{3+}} + (COO)_2^{2-} = \underset{\text{produit intermed.}}{Mn(COO)_2^{+}}$$

$$Mn(COO)_2^{+} = Mn^{2+} + CO_2 + COO^-$$

$$COO^- + Cl_2 = CO_2 + Cl + Cl^-$$

et

$$\overset{0}{Cl} + Mn^{2+} = Mn^{3+} + Cl^-$$

ou, sous une forme globale,

$$\overset{0}{Cl_2} + (COO)_2^{2-} \xrightarrow{Mn^{3+}} 2CO_2 + 2Cl^-$$

Bien que les aptitudes réactionnelles des produits intermédiaires soient très marquées (ce sont des composés très fragiles à courte durée de vie), dans un certain nombre de réactions on est néanmoins parvenu à les isoler, en fournissant par cela même la preuve de leur existence.

Le mécanisme de la catalyse hétérogène est plus complexe. Il est toutefois incontestable que l'adsorption des entités réagissantes par la surface du catalyseur joue en l'occurrence un rôle important. Le processus en question s'effectue lui aussi en plusieurs étapes, mais elles sont plus nombreuses et n'ont rien de celles de la catalyse homogène. Les particules de réactifs de départ migrent par diffusion vers le catalyseur dont la surface les adsorbe. Ce phénomène dit d'*adsorption activée* entraîne l'approchement mutuel des molécules et l'accentuation — sous l'influence du champ de forces engendré par les atomes constituant la surface du catalyseur — de leur activité chimique. La structure des cortèges électroniques des molécules s'en trouve modifiée, ce qui a pour conséquence un abaissement de la barrière d'activation. Il en résulte une réaction dont le siège est la surface du catalyseur. Les produits de l'interaction quittent ensuite le catalyseur pour se disperser enfin, par diffusion, dans l'espace environnant. Ce sont donc les composés superficiels qui font office de produits intermédiaires dans la catalyse hétérogène.

On peut considérer (tout au moins en première approximation) que l'un des cinq stades, à savoir le plus lent, détermine toujours la vitesse du processus dans son ensemble.

Les phénomènes énergétiques du deuxième, du troisième et du quatrième stade qui, considérés ensemble, constituent le processus catalytique hétérogène proprement dit sont représentés schématiquement par la figure 46. L'adsorption des corps de départ implique la mise en jeu d'une énergie d'activation se traduisant par un accroissement de l'enthalpie suivant la portion *1-a'*. Cet accroissement aboutit au niveau énergétique *3*. Il y a naissance d'un complexe activé (*a''*) qui se trouve adsorbé par le catalyseur (processus *3-a''*). Il se produit ensuite la formation des produits de la réaction (*a''*-4), adsorbés sur le catalyseur, après quoi ces derniers quittent la surface du catalyseur (la portion *4-a'''* de la courbe traduit la désorption).

Il ressort de ce qui vient d'être dit que dans la catalyse hétérogène l'effet accélérateur produit par le catalyseur tient également à la formation de composés intermédiaires par les corps réagissants, ce qui entraîne un abaissement de l'énergie d'activation.

La formation des composés superficiels intermédiaires a pour siège les portions actives (*centres actifs*) du catalyseur. Les champs de forces des centres actifs sont à l'origine de l'affaiblissement les liaisons unissant les atomes de molécules adsorbées, phénomène responsable de l'accentuation des aptitudes réactionnelles. Il importe de souligner que les centres actifs ne constituent qu'une proportion assez restreinte de la surface, ce dont témoigne l'effet exercé par les poisons catalytiques qui paralysent l'activité des centres actifs: une quantité infime de ces poisons réduit l'activité du catalyseur ou met hors d'usage une masse importante de celui-ci. En dosant les poisons, il est même possible de déterminer le nombre de centres actifs sur la surface du catalyseur.

Pour augmenter la surface et, par là, la quantité de centres actifs d'un catalyseur, il doit être mis dans un état finement divisé. Dans le but d'empêcher son entraînement avec le courant de gaz et pour qu'il n'y oppose pas de forte résistance, il est déposé sur un porteur (support) chimiquement passif à surface développée (gel de silice, amiante, ponce, etc.).

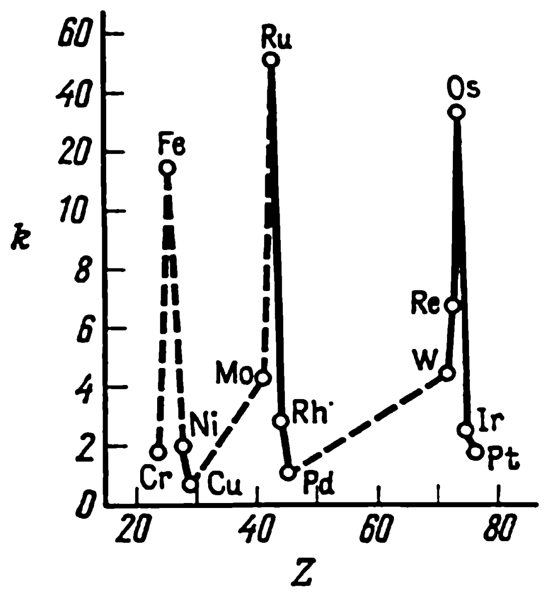


Fig. 47. Relation entre l'activité catalytique (k) de certains éléments (la décomposition de l'ammoniac à $t = 800$ °C et $P = 1$ atm) servant d'exemple et leur numéro atomique Z

Il paraît qu'un rôle important doive être attribué non seulement à l'existence des centres actifs, mais aussi à leur nombre et à la façon dont ils sont disposés. Plus marquée est la correspondance géométrique entre l'arrangement des atomes dans les molécules de corps de départ à adsorber et les positions des centres actifs sur la surface du catalyseur, plus actif sera ce dernier. Si le nombre de centres actifs ou bien leur disposition (tant en ce qui concerne le dessin que les distances entre eux) ne sont pas adéquats à la structure des molécules de corps réagissants, le processus ne sera pas acceléré. Il en ressort une importance considérable du facteur entropique pour la catalyse hétérogène. Le rôle que jouent les promoteurs se ramène principalement à « achever le complètement » des centres actifs.

La question de la nature (structure) des centres actifs fait l'objet des études et discussions scientifiques. Pour cette raison, on ne dispose pas d'une théorie unique interprétant l'action et, de là, motivant le choix des catalyseurs. On ne peut avancer que des considérations générales telles que 1) le catalyseur doit être apte à l'in-

teraction chimique avec au moins un réactif; 2) la variation de l'énergie de Gibbs intervenant dans l'interaction du catalyseur avec les réactifs doit être moins négative que cette variation dans la réaction catalysée. Toutefois, ces dernières années on a enregistré de grands succès dans l'élaboration des concepts sur le mécanisme de la catalyse, succès qui ont permis de formuler certains principes généraux présidant au choix des catalyseurs pour divers types de réactions. C'est ainsi que dans bien des cas le facteur déterminant, dans le choix des catalyseurs, est la position des éléments dans le système périodique de Mendéléev. La figure 47 résume les résultats des recherches sur l'activité catalytique des métaux appartenant aux périodes V et VI dans la réaction de décomposition de l'ammoniac. Le dessin met en relief une périodicité de la variation du pouvoir catalytique, les maximums d'activité étant observés en cas du fer et des éléments qui lui sont analogues: le ruthénium et l'osmium.

QUATRIÈME PARTIE

SOLUTIONS

INTRODUCTION

Si l'on met en contact deux ou plusieurs corps, on pourra obtenir soit des composés nouveaux, soit un mélange non homogène (qui pourra être à nouveau divisé en parties constituantes par des méthodes mécaniques ou physiques simples), soit, enfin, un système homogène. Dans le premier cas il y a réaction chimique, dans le deuxième on observe un phénomène mécanique (qui fournit un mélange dont le manque d'homogénéité est tributaire uniquement des efforts appliqués au mélangeage). Le troisième phénomène, celui de la formation d'une solution, est intermédiaire entre le phénomène chimique et le phénomène mécanique. Dans un certain intervalle de concentrations, températures et pressions, la composition des solutions est susceptible de varier continuellement. Les solutions ont cela de commun avec les mélanges mécaniques qu'elles n'ont point de composition constante et n'obéissent pas à la loi de proportions multiples ni à celle d'équivalents (loi des parts qui découle de celle de la constance de composition). D'autre part, elles présentent des analogies avec les composés chimiques (la partie s'identifie au tout); un autre caractère distinctif commun consiste dans les effets volumiques et énergétiques considérables qui accompagnent la dissolution de nombreux corps.

Les premières grandes recherches sur les propriétés des solutions sont dues à Lomonossov. C'est encore lui qui a fixé un programme d'études des solutions, qui reste d'actualité jusqu'à présent.

Les solutions jouent un rôle important dans la nature vivante et la nature morte, ainsi que dans les sciences et les techniques. Les phénomènes physiologiques qui ont pour siège les organismes des animaux et les plantes, les processus industriels les plus variés (notamment ceux qui interviennent dans la fabrication d'alcalis et de sels), la formation de roches sédimentaires, pour ne citer que ces quelques exemples, se déroulent la plupart du temps en solution. L'omniprésence des solutions tient, en particulier, au fait que le processus de dissolution s'effectue de lui-même, c.-à-d. qu'il donne lieu à un décroissement de l'énergie de Gibbs. C'est pourquoi il est

extrêmement difficile de trouver des corps purs dans la nature ou d'en préparer au laboratoire.

Il n'existe point de corps absolument insolubles. En fait, l'argent aussi bien que l'or se dissolvent dans l'eau, encore que leur solubilité soit extrêmement faible (« la nature a horreur de la pureté »).

On distingue les *solutions vraies* et les *solutions colloïdales*. Dans les premières les substances se trouvent dissociées en entités dont la taille est égale à celle des molécules ou ions (10^{-7} à 10^{-8} cm). Les systèmes colloïdaux occupent une position intermédiaire entre les solutions vraies et le mélange mécanique: ce sont des systèmes microhétérogènes très dispersés (le rayon des particules est de 10^{-5} à 10^{-7} cm) et des systèmes à particules grosses (dont le rayon est de 10^{-3} à 10^{-5} cm). Ces associations manquent de stabilité telles quelles, car, faute d'une stabilisation spéciale (supplémentaire), les particules colloïdales se réunissent pour précipiter.

Les systèmes dispersés à particules grosses revêtent généralement la forme soit de suspensions — particules solides au sein de liquides, soit d'émulsions — particules liquides d'un corps au sein d'un autre corps liquide (avec persistance de l'hétérogénéité).

A titre d'exemples de systèmes colloïdaux on peut citer les solutions de colle et de gélatine (solutions colloïdales ou sols), la brume et la fumée (ce sont des aérosols types: des particules solides ou liquides suspendues dans un gaz), quelques-uns des verres colorés. Une émulsion type est représentée par le lait dans lequel de petits globules de beurre baignent dans le liquide. Des suspensions s'obtiennent, par exemple, quand on agite les argiles dans de l'eau. Dans ce dernier cas les particules solides précipitent à la longue et se déposent sur le fond du vase.

Les solutions colloïdales diffèrent des solutions vraies par le fait que leurs particules diffusent la lumière qui passe au travers de ces solutions et rendent ainsi perceptible le trajet d'un rayon lumineux qui les traverse (*effet Tyndall*).

Nous n'insisterons que sur les solutions vraies. Les solutions colloïdales sont généralement étudiées à part.

Les solutions peuvent être gazeuses (mélanges gazeux), liquides et solides. L'air est, par exemple, une solution gazeuse. L'eau de mer est la solution liquide la plus répandue : divers sels et gaz sont dissous dans l'eau. Des solutions solides sont: celle d'hydrogène dans le palladium, celles d'eau et d'autres liquides dans les zéolithes, etc. Nombre d'alliages métalliques sont classés, en raison de leur homogénéité, dans les solutions solides.

Les solutions liquides jouent le rôle de loin le plus important. C'est la raison pour laquelle nous allons concentrer sur elles notre attention. Ces solutions sont le siège de la plupart des réactions, car elles créent des conditions favorables tant pour le transfert de molécules que pour leur rapprochement étroit, indispensable pour qu'une interaction chimique se produise.

Les solutions aqueuses présentent le plus grand intérêt, étant donné que l'eau est le solvant le plus répandu et le plus utilisé. Elle joue un rôle très important dans notre vie et présente un certain nombre de particularités dues à l'existence de structures variées qui diffèrent l'une de l'autre tant au point de vue énergétique que chimique. Il importe aussi de souligner que, les solutions aqueuses

étant généralement étudiées aux températures voisines de celle de congélation de l'eau, la nature structurale de celle-ci s'en trouve très nettement prononcée.

Solvant et solutés. Ces notions sont dans une certaine mesure conventionnelles. Laquelle des substances devra, par exemple, être considérée comme solvant dans un mélange eau-alcool où les constituants sont engagés en proportions égales? On adopte parfois comme solvant le corps qui cristallise le premier en cas de refroidissement de la solution. C'est ainsi que, s'agissant de la solution eau-alcool, on voit l'eau se dégager la première; on peut donc la considérer en l'occurrence comme solvant. Il est cependant à noter que dans nombre de solutions aqua-salines c'est le sel qui subit d'abord la cristallisation, et quelquefois le sel et la glace simultanément. On peut également adopter comme solvant le corps qui est présent en quantité prépondérante, sans toutefois perdre de vue que ce n'est pas nécessairement lui qui se solidifiera le premier en cas de refroidissement de la solution. Il est aussi admis de considérer comme solvant le corps qui, ajouté à la solution, n'en fait point changer l'état d'agrégation. Si l'un des constituants de la solution est un liquide et que les autres soient des gaz ou des solides, on considère d'habitude le liquide comme le solvant.

Il est admis de faire accompagner d'indices 1, 2, 3, . . ., les symboles des caractéristiques des constituants, l'indice 1 étant habituellement choisi pour le solvant.

Concentration. De même que la température et la pression, la concentration est un paramètre essentiel déterminant l'état d'une solution.

Il existe beaucoup de procédés pour traduire la concentration. On peut les diviser en deux groupes: ceux dans lesquels la quantité d'un constituant donné et la quantité totale du mélange s'expriment par les mêmes unités et ceux dans lesquels ces grandeurs sont exprimées en unités différentes. Les modes suivants sont les plus courants.

Pourcentage massique ou *pondéral* — nombre de parties massiques du soluté présentes dans 100 parties massiques de la solution.

Fraction molaire (N_i) — rapport du nombre de moles du constituant donné i à la somme des nombres de moles de tous les constituants de la solution. Pour une solution binaire on a:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{et} \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

où n_1 et n_2 sont les nombres de moles du solvant et du soluté.

Les fractions massique et volumique sont déterminées d'une façon analogue.

Molalité (*m*) — nombre de moles du soluté contenues dans 1000 g de solvant.

Molarité (*M*) — nombre de moles du soluté dans 1 l de solution.

Normalité (*n*) — nombre d'équivalents-grammes du soluté dans 1 l de solution.

Titre (*T*) — nombre de grammes du soluté dans 1 ml de solution.

La concentration est souvent exprimée par la densité de la solution.

Pour pouvoir convertir les unités volumiques de concentration en unités massiques ou molaires, et inversement, il faut savoir les densités des solutions et les masses moléculaires des solutés.

Dans les recherches scientifiques on fait souvent usage des fractions molaires, de la molalité ou des pour cent massiques (qui ne dépendent pas de la température). Lorsqu'il s'agit des réactions entre solutés, on a intérêt à mettre en œuvre les solutions dont la concentration est donnée en normalité.

Tableau 10

Solubilité du soufre dans le benzène et le toluène à 25°C

Solvant	g/l	% molaires	% massiques
Benzène	18,5	0,69	2
Toluène	17,8	0,74	2

Il ne faut pas perdre de vue que les divers procédés mis au point pour traduire la concentration fournissent des valeurs différentes. Un exemple le montre bien dans le *Tableau 10*.

CHAPITRE PREMIER

FORMATION DES SOLUTIONS

La formation d'une solution donne généralement lieu à un changement de propriétés tant du solvant que du (des) soluté(s). Ce phénomène tient à ce que dans la solution s'exercent des forces responsables aussi bien des interactions intermoléculaires (interaction électrostatique, forces de Van der Waals) que des interactions du type de celles que l'on observe entre ions et dipôles et qui s'effectuent à des distances relativement importantes, ainsi que des interactions spécifiques (couple donneur-accepteur, liaison hydrogène) s'exerçant à des distances relativement faibles. Les deux premiers types d'interaction sont communs à tous les corps; ces interactions résultent de l'ensemble des phénomènes physiques. Le troisième est en rapport

avec un réarrangement des cortèges électroniques des molécules, atomes et ions : ces interactions sont dues aux transformations chimiques.

Les adeptes de la théorie « physique » des solutions interprétaient la formation d'une solution comme un résultat global de l'agitation moléculaire et de la cohésion mutuelle des particules, c.-à-d. qu'ils considéraient que lors de la dissolution prédominent les phénomènes physiques de mélange des corps entre eux. Par contre, les adeptes de la théorie « chimique » soulignaient le rôle prépondérant de l'interaction de différentes particules en solution, tout en faisant valoir que les forces s'exerçant en solution sont d'une nature purement chimique, quoique étant plus atténuées. Ces points de vue diamétralement opposés sont complémentaires. Pour cette raison, il serait plus juste de les réunir, au lieu de les opposer, tout en soulignant que, suivant la nature des constituants des solutions et les conditions de leur formation (rapport entre les corps, température, pression), l'influence des facteurs « physiques » et « chimiques » peut varier. C'est donc la synthèse de ces points de vue qui est à la base de la théorie moderne des solutions. Un concept fondamental des solutions a été formulé par Mendéléev. Considérant les solutions comme des mélanges de composés chimiques ayant une composition déterminée et se trouvant à l'état d'une dissociation partielle, il soulignait la nécessité d'élaborer une théorie générale des solutions, qui soit à même d'expliquer, en se plaçant au point de vue unique, tous les phénomènes observés.

L'ensemble des phénomènes intervenant par suite de l'apparation d'un soluté dans un solvant est appelé *solvatation*. Dans le cas particulier des solutions aqueuses on parle de l'hydratation. La notion de solvatation a été introduite par Kabloukov (1891).

Les interactions de toutes sortes intervenant en solution sont de nature à conduire à des composés d'une composition variable, formés par les particules du soluté et du solvant. Les composés de ce genre sont appelés *solvates* (*hydrates* en cas de solutions aqueuses).

On ne saurait comprendre les phénomènes complexes intervenant dans une solution, ni d'en donner une caractéristique juste, si l'on ne tenait pas compte de tous les facteurs et ne prenait en considération que quelques-uns d'entre eux et *a fortiori* un seul (par exemple, l'influence exercée par la liaison hydrogène), même s'il était prépondérant. Il est indispensable de tenir compte de tous les types d'interaction entre tous les genres de particules, y compris celles qui ont pris naissance lors de la formation de la solution (ces interactions peuvent être responsables non seulement de la formation de nouvelles particules, mais aussi de la dégradation des entités présentes dans les substances individuelles). La naissance et la dégradation de toutes associations obéissent à la loi d'action de masse, car dans la solution il y a un équilibre dynamique entre toutes les particules qui la

constituent. C'est ce qui permet de définir la solution comme un système homogène équilibré qui a atteint un minimum d'énergie de Gibbs à la suite de l'interaction de toutes ses particules, qui s'est exercée sous toutes les formes possibles *.

Au fur et à mesure de l'accroissement de la concentration d'une solution, on voit en règle générale s'accentuer l'intensité de l'interaction entre les particules qui la composent, et sa structure se compliquer; par contre, à mesure du décroissement de la proportion du soluté, la structure de la solution se trouve simplifiée et l'interaction entre les particules atténuée. Tout ce qui précède fait mieux comprendre les énormes difficultés auxquelles se heurte le développement de la théorie quantitative des solutions concentrées. On n'est pas parvenu jusqu'à présent à mettre en évidence d'une façon satisfaisante ni la composition, ni la conformation stérique des produits de l'interaction, ni la nature de la liaison qui s'établit dans ces produits, ni le type d'interaction entre les particules du soluté. La complexité des problèmes liés à l'interaction en solution est aggravée par l'inexistence d'une théorie mathématique quelconque expliquant la structure des liquides. Force est donc de constater que la mise au point d'une théorie des solutions à haute concentration appartient à l'avenir assez lointain. Il en va tout autrement pour les solutions très diluées, dont la théorie quantitative est élaborée depuis longtemps (voir *Ch. II*).

L'addition à un liquide d'une autre substance est susceptible de provoquer, suivant la nature des constituants de la solution, tant la stabilisation de la structure du liquide que sa dégradation partielle (ou totale). Le premier type d'interaction est normalement lié à la formation de solutions résultant de la pénétration de particules du soluté dans les interstices du solvant. Un exemple en est donné par les atomes de gaz nobles, qui entrent, au cours de la dissolution, dans les espaces vides existant au sein de l'eau. Dans ce cas, l'introduction des molécules du soluté freine le mouvement des molécules du solvant qui les entourent. L'eau aux environs de ces particules devient plus fixée. Un exemple du second type est représenté par la solution de tétrachlorure de carbone dans l'alcool éthylique. L'apparition des molécules CCl_4 entraîne la dissociation des complexes associés du solvant.

L'influence exercée par la nature du solvant peut également être mise en évidence par l'exemple suivant. La tendance à une structure ordonnée dans NH_3(l) est moins marquée que dans H_2O(l), car, à la différence de la molécule d'eau, celle d'ammoniac ne possède qu'une paire d'électrons non partagée; en outre, l'ammoniac n'est

* Dans les systèmes homogènes solides (voir p. 267 et suiv.) on observe très souvent un état freiné (un faux équilibre). Il n'en est pas moins admis de classer ces systèmes parmi les solutions.

point capable de former des associations tridimensionnelles et, par surcroît, les liaisons hydrogène qu'il renferme sont plus lâches que dans l'eau.

1. Changement de propriétés lors de la formation des solutions

Le changement de structure survenant lors du passage de l'état individuel à la solution, ainsi que les interactions qui en résultent sont à l'origine des changements que subissent les proprités d'un système, ce dont témoignent notamment les effets thermiques (ΔH) et volumiques (ΔV) observés pendant la dissolution. C'est ainsi qu'en mélangeant, à 25 °C, 1 l d'alcool éthylique avec 1 l d'eau on constate que le volume de la solution qui en résulte est égal à 1,93 l, au lieu de 2 l. La diminution de volume (de 3,5 %) est essentiellement due en l'occurrence à l'établissement de liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles de l'alcool et de l'eau, ainsi qu'à la dégradation des structures rappelant la glace dans cette dernière.

Si une solution se forme avec absorption de chaleur ($\Delta H > 0$), on conçoit que, conformément à l'équation générale $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (II.10), la condition de la dissolution sera traduite par l'inégalité $\Delta S > 0$. On en déduit que l'entropie de la solution sera supérieure à la somme des entropies du solvant et du soluté. Par contre, si la dissolution est un phénomène exothermique ($\Delta H < 0$), on pourra, compte tenu de l'équation signalée, envisager deux cas: $\Delta S > 0$ et $\Delta S < 0$. Le premier est plus probable, mais le second est plus fréquent, car, étant donné la spécificité de l'interaction intervenant en solution, il se trouve que, plus grande est ΔH, plus ordonnée devra être la structure de la solution.

La dissolution donne souvent lieu à un changement d'état d'agrégation (cas de la dissolution des corps cristallins et gazeux dans les liquides). La chaleur de dissolution pourra alors être considérée comme étant la somme de la chaleur dégagée au cours de la transition de phase (tr. ph.) correspondante et de la chaleur de solvatation:

$$\Delta H_{\text{dissol}} = \Delta H_{\text{tr.ph.}} + \Delta H_{\text{solv}} \quad \text{(IV.1)}$$

En procédant de la sorte, on obtient pour l'entropie

$$\Delta S_{\text{dissol}} = \Delta S_{\text{tr.ph.}} + \Delta S_{\text{solv}} \quad \text{(IV.2)}$$

Pour le cas particulier de la dissolution des corps cristallins dans les liquides le premier terme traduira la dégradation du réseau cristallin; aussi a-t-on $\Delta H_{\text{tr. ph.}} > 0$ et $\Delta S_{\text{tr. ph.}} > 0$.

La solvatation est un phénomène exothermique ($\Delta H_{\text{solv}} < 0$); aussi la chaleur de dissolution peut-elle avoir des signes différents. La solvatation traduit la mise en ordre du système (il y a diminution du nombre de particules). Il s'ensuit que $\Delta S_{\text{solv}} < 0$; toutefois,

le dernier terme est habituellement peu important en valeur absolue, aussi la dissolution donne-t-elle lieu à un accroissement d'entropie.

Quand il s'agit de la dissolution d'un gaz dans un liquide, le premier terme dans ces équations traduit la condensation, c.-à-d. que $\Delta H_{\text{tr. ph.}} < 0$ et $\Delta S_{\text{tr. ph.}} < 0$.

Quant à l'évaluation du degré de sensibilité que manifeste l'entropie de la dissolution à la structure, signalons que pour la dissolution de l'argon dans l'eau $\Delta S_{\text{solv}} = -22$ UE, alors que l'effet de limitation du désordre, produit par la réduction du volume résultant de la dissolution du gaz dans le liquide se chiffre par 12 UE. Il s'ensuit que la différence entre ces grandeurs (—10 UE) revient à la mise en ordre de la structure du solvant.

Solutions idéales. Quand on mélange des liquides dont les molécules sont apolaires et se ressemblent de par la structure et la nature de la liaison chimique, les changements thermiques et volumiques sont très faibles. C'est ainsi qu'en mélangeant du toluène avec du benzène, on constate que $\Delta H \simeq 0$ et $\Delta V \simeq 0$. Si le mélange de deux liquides quelconques n'aboutit qu'à une distribution chaotique des particules, sans provoquer aucun changement d'interaction entre particules, la chaleur dégagée au cours du mélange sera nulle, et l'entropie ne variera qu'à la suite d'une variation de concentration.

Les mélanges dont la formation ne donne lieu à aucun effet thermique et volumique, c.-à-d. où $\Delta H = 0$ et $\Delta V = 0$, sont appelés *solutions idéales* (*parfaites*). Cette particularité des solutions idéales est parfois exprimée en d'autres termes : on dit que pour elles l'enthalpie et le volume sont additifs.

De même que les propriétés des mélanges gazeux raréfiés, celles des solutions idéales ne dépendent pas de la nature du soluté et ne sont déterminées que par leurs concentrations. Il en découle que la cause unique de leur formation (aussi bien que de celle des mélanges gazeux) réside dans l'accroissement d'entropie lors du mélange. Pour une solution idéale $\Delta S_{\text{dissol}} \neq 0$ (étant donné que la dissolution implique une variation de la grandeur de w pour toute solution). Toutefois, $\Delta S_{\text{mél}}$ ne dépendra pas en l'occurrence de la nature des constituants mais sera déterminée d'une façon univoque par le rapport entre eux (fractions molaires).

Les solutions extrêmement diluées de différents corps sont voisines des solutions idéales (voir *Ch. II*) ; s'agissant d'elles, il est permis de négliger l'interaction entre les particules du soluté, étant donné les distances importantes qui les séparent. Toutefois, il serait hasardeux d'assimiler le comportement du soluté dans les solutions diluées à celui d'un gaz raréfié (de même qu'assimiler le comportement du solvant à celui du vide) et de fonder sur cette analogie toutes les assertions et déductions. Une telle analogie a plutôt un caractère formel, car la texture des solutions liquides et solides correspond

à la structure d'une substance à l'état condensé et non point gazeux (voir p. 171).

Si les états d'agrégation des constituants, d'une part, et de leur mélange, d'autre part, sont différents, le processus de formation de la solution idéale ne sera plus isenthalpique ni isochore. Il est évident que dans ce cas on aura

$$\Delta H_{\text{dissol}} = \Delta H_{\text{tr.ph.}} \quad \text{et} \quad \Delta V_{\text{dissol}} = \Delta V_{\text{tr.ph.}}$$

C'est ainsi que pendant la dissolution du naphtalène solide dans le benzène liquide

$$\Delta H_{\text{dissol}} = (\Delta H_f)_{C_{10}H_8} \quad \text{et} \quad \Delta V_{\text{dissol}} = (\Delta V_f)_{C_{10}H_8}$$

c.-à-d. que l'on doit observer les effets traduisant le passage du naphtalène à l'état liquide [liquide surfondu, étant donné que $T < < (T_f)_{C_{10}H_8}$].

2. Solubilité

Le phénomène de dissolution est en rapport intime avec la diffusion, c.-à-d. avec une distribution spontanée des particules d'une substance entre les particules d'une autre. Ainsi, quand on met un morceau de sucre dans un verre contenant de l'eau, le sucre se dissout, c.-à-d. qu'il se voit fragmenter jusqu'aux molécules pour se répartir uniformément dans tout le volume de la solution. Le volume global du sucre et de l'eau n'en change presque pas, mais le volume qu'occupaient les particules du sucre avant la dissolution se voit notablement augmenter à la suite de celle-ci. Il se produit un changement d'état d'agrégation, une « expansion » du sucre et une désordonnance du mouvement de ses molécules.

Le processus de dissolution se déroule spontanément ($\Delta G < 0$) et la solution demeure *insaturée*. Lorsque les facteurs enthalpique et entropique figurant dans l'équation (II.10) deviennent égaux, c.-à-d. au moment où $\Delta G = 0$, le système se trouvera à l'état d'équilibre vrai: la solution deviendra *saturée*. Une telle solution pourra coexister pendant un temps illimité avec l'excès de soluté sans qu'un changement quelconque survienne. Etant donné que la vitesse à laquelle les molécules, se détachant de la surface du solide (en cas d'excès de celui-ci), passent dans la solution est égale à celle du dépôt des molécules du soluté sur cette même surface, l'état d'équilibre ne peut être perturbé qu'à la suite d'un changement de température, de pression ou du fait de l'introduction d'autres corps (voir p. 155 et suiv.). Il ressort de ce qui vient d'être exposé que la solubilité des solides est favorisée par la tendance à l'accroissement du désordre, alors que leur cristallisation est favorisée par le facteur énergétique, c.-à-d. par la tendance à l'abaissement de l'énergie potentielle. L'équilibre correspond à une concentration adéquate à un état où les deux processus sont contre-balancés. Par contre, la

solubilité des gaz est favorisée par la tendance au décroissement du désordre.

Il est également possible d'obtenir des solutions *sursaturées*, c.-à-d. les solutions dont les concentrations sont supérieures à celle de la solution saturée (pour une température et une pression données). Les solutions sursaturées peuvent être préparées en refroidissant lentement et avec précaution les solutions saturées à une haute température (notamment celles de $Na_2S_2O_3$ et de CH_3COONa). Elles constituent un système qui est en équilibre apparent ($\Delta G > 0$). Le secouement ou l'introduction dans ces solutions des cristaux du corps qui est en solution ou d'un autre, par exemple d'un corps isomorphe par rapport au premier, provoque la cristallisation; il y a précipitation de l'excès de soluté et la solution devient saturée. Le système passe ainsi à l'état d'équilibre vrai, ce qui entraîne un décroissement de l'énergie de Gibbs. Ici, tout comme dans le cas d'un système chimique freiné, une impulsion minime est en mesure de produire un effet énorme (voir p. 40).

Ainsi, la solubilité d'un corps donné se traduit par la valeur de la concentration de celui-ci dans la solution saturée. Elle est déterminée par les facteurs enthalpique et entropique. Pour des corps variés l'état d'équilibre vrai dans les solutions peut survenir à des rapports différents entre eux. Cela tient à la nature différente du soluté et du solvant, à l'intensité inégale de l'interaction de leurs particules, etc. C'est pourquoi les concentrations des solutions saturées en corps différents présentent des valeurs différentes.

La solubilité est la caractéristique la plus étudiée des solutions. Pour des corps divers elle varie dans des limites étendues. Le *Tableau 11* donne la solubilité de certains corps dans un même solvant

Tableau 11

Solubilité de certains corps dans l'eau (en g par 100 g de H_2O) à 20 °C

Corps	Solubilité	Corps	Solubilité
$C_6H_{12}O_6$	200	$CaCO_3$	0,0013
$NaCl$	36	AgI	0,00000013
H_3BO_3	5		

et le *Tableau 12*, la solubilité d'un même corps dans de différents solvants.

Bien sûr, les notions de « solution saturée » et « solution concentrée » ne sont pas identiques. Par exemple, une solution aqueuse à 35 % de KBr est concentrée, mais elle n'est pas saturée, car à à 20 °C il se dissout dans 100 g d'eau environ 65,8 g de KBr. Par

Tableau 12

Solubilité de l'iodure de potassium (% massiques) dans des solvants variés

Solvant	Solubilité	Solvant	Solubilité
H_2O	59,8	CH_3NO_2	0,307
NH_3	64,5	$n\text{-}C_4H_9OH$	0,20
$C_2H_6O_2$	33,01	C_6H_5CN	0,05
CH_3OH	14,97	$C_6H_5NO_2$	0,00016
CH_3COCH_3	1,302	$CH_3COOC_2H_5$	0,00012

contre, la solution saturée de sulfate de calcium, à 20 °C, ne contient que 0,2 g de $CaSO_4$ par 100 g d'eau; c'est la faible solubilité de ce corps qui en est responsable; la solution est bien saturée quoique très étendue. Etant donné que les solutions saturées de divers corps ont des concentrations s'échelonnant des valeurs infinitésimales jusqu'aux valeurs très considérables, ces solutions ne sont similaires qu'au point de vue formel. Leurs structures peuvent être les plus variées, de la structure quasi intacte du solvant pur jusqu'à une texture voisine du réseau cristallin du soluté.

Examinons un cas plus complexe. Si l'on introduit dans un système constitué de deux liquides non miscibles une substance soluble dans ces liquides, elle sera partagée entre ceux-ci de façon telle que, pour une température et une pression données, le rapport entre ses concentrations dans les solvants en question reste invariable (quelle que soit la quantité totale de la substance partagée), soit

$$\frac{c_1}{c_2} = K, \qquad \text{(IV.3)}$$

où la constante d'équilibre K porte le nom de *coefficient de partage*. L'équation (IV.3) est appelée *loi* ou *principe de partage*. Elle peut être considérée comme un exemple d'extension de l'équation (II.16).

La solubilité est fonction de trois facteurs: a) la nature du corps; b) l'état d'agrégation et c) les conditions extérieures (température, pression, etc.).

3. Influence qu'exerce sur la solubilité la nature des constituants

Il est regrettable que l'on ne dispose pas jusqu'à présent d'une théorie sur la base de laquelle on pourrait présager et calculer la solubilité. Les causes en ont été déjà signalées: ce sont la complexité des interactions intervenant en solution et l'inexistence d'une théorie générale de l'état liquide. Seules en font exception les solutions

idéales et les solutions des corps très peu solubles *. Il n'en reste pas moins que nombre de questions ayant trait à la solubilité peuvent être élucidées en partant des principes généraux et de la structure des constituants de la solution.

Il est connu que les forces s'exerçant entre les molécules covalentes ne sont généralement pas spécifiques et sont assez faibles pour les molécules peu polaires.

Si l'on introduit dans un liquide covalent B des molécules A du même type, l'énergie d'interaction U entre les particules A et B ne sera pas nettement différente de l'énergie d'interaction entre les particules A et A ou les particules B et B. De ce fait, les liquides covalents variés se dissoudront l'un dans l'autre d'une façon illimitée, comme s'il s'agissait de mélanger des quantités quelconques d'une même substance. Pour cette cause, les cristaux moléculaires se dissolvent, en général, bien dans les liquides covalents. C'est ainsi que la solubilité du toluène dans le benzène est illimitée, alors que le naphtalène cristallin se dissout facilement dans les liquides apolaires.

Ce qui précède fait mieux comprendre la justesse d'une règle ancienne qui s'inspire de l'expérience acquise pendant des siècles: « tout corps se dissout dans son pareil ».

Par contre, si l'énergie d'interaction entre les molécules A et A ou B et B est plus grande qu'entre A et B, les molécules équivalentes de chaque constituant s'uniront de préférence entre elles et la solubilité baissera. C'est ce qui est souvent observé lorsque l'un des constituants de la solution est nettement polaire. On peut, par exemple, attribuer à ce phénomène la faible solubilité de HCl dans le benzène, de même que la faible solubilité des corps non polaires et peu polaires dans un solvant polaire, notamment dans l'eau. Autant que l'on sache, dans les molécules d'eau la charge positive est localisée sur les atomes d'hydrogène, et la charge négative, sur les orbitales des deux paires électroniques de l'atome d'oxygène, ce qui entraîne une séparation considérable des charges, responsable de l'association intensive de l'eau (à la faveur des liaisons hydrogène). C'est pourquoi l'attraction des molécules apolaires d'un non-électrolyte aux molécules d'eau sera inférieure à l'attraction des molécules d'eau entre elles.

Si les interactions entre les particules correspondantes s'exercent d'une façon telle que soit valable la relation

$$U_{A-B} > \frac{1}{2}(U_{A-A} + U_{B-B}),$$

* On pourrait supposer que pour une solution idéale il ne puisse être question de la solubilité. Nous avons pourtant en vue les cas où la température de l'expérience est inférieure à celle de cristallisation du solvant.

les deux constituants tendront à la formation l'un avec l'autre de solvates ou de composés chimiques d'une stabilité différente. On observera en l'occurrence une solubilité augmentée de la substance considérée, alors qu'entre les molécules du solvant et du soluté il y a souvent formation de liaisons hydrogène ou de celles du type donneur-accepteur. A titre d'exemple d'une forte solubilité donnant lieu à la formation de liaisons hydrogène on peut citer la solution d'alcool éthylique dans l'eau, et de celle entraînant la formation d'une liaison donneur-accepteur, la solution d'ammoniaque dans l'eau. La solubilité de l'alcool n'est pas limitée, tandis que l'ammoniac se dissout dans l'eau dans une proportion d'environ 700 : 1 (en volume).

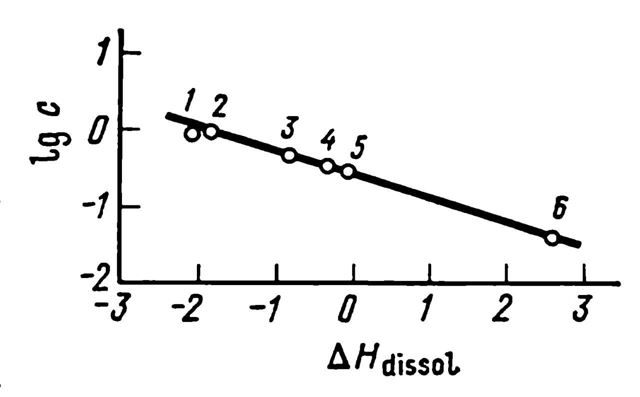


Fig. 48. Relation entre la chaleur de dissolution ΔH_{dissol} (kcal/mole) et la solubilité c des gaz dans C_2H_5OH à 25 °C: *1* — He; *2* — Ne; *3* — N_2; *4* — CO; *5* — Ar; *6* — CO_2

La solubilité des sels dans l'eau dépend dans une mesure considérable de leur nature. C'est ainsi que la presque totalité des sels de métaux alcalins et d'ammonium sont facilement solubles dans l'eau [hormis Li_3PO_4, Li_2CO_3, $NaSb(OH)_6$, $K_3Co(NO_2)_6$, K_2PtCl_6, $(NH_4)_2PtCl_6$, $(NH_4)_3Co(NO_2)_6$]. La bonne solubilité est propre aux nitrates, aux halogénures (hormis les halogénures d'argent, de mercure, de plomb et de thallium) et aux sulfates (hormis ceux de métaux alcalino-terreux et de plomb). Une faible solubilité est caractéristique des sulfures, carbonates, phosphates et quelques autres sels de métaux de transition, ainsi que de leurs hydroxydes.

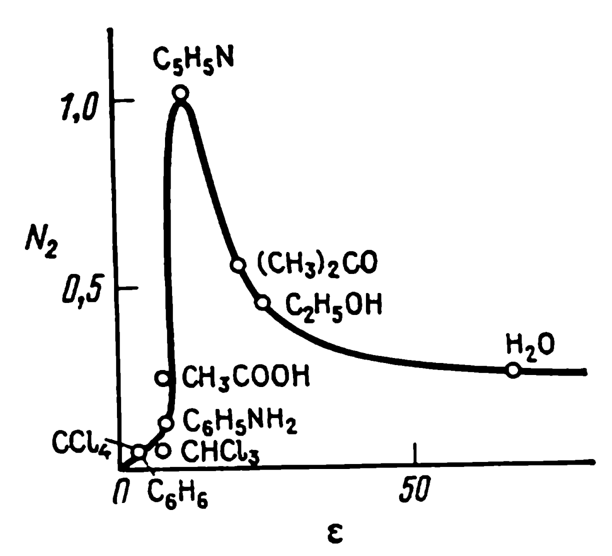


Fig. 49. Relation entre la solubilité (N_2) du *m*-dihydroxybenzène (résorcine) à 30 °C et la permittivité ε du solvant

Plus endothermique est la dissolution, plus faible sera la solubilité. Ainsi, dans la série SO_3—NaCl—$NaHCO_3$—PbI_2 la solubilité dans l'eau baisse. Pour des substances semblables cet abaissement peut être traduit quantitativement (fig. 48). On parvient également à établir certaines règles en ce qui concerne la variation du degré

d'oxydation, ainsi que la position des éléments dans le système périodique. Notamment, dans la série $HClO—HClO_2—HClO_3—HClO_4$ la solubilité va en croissant. Suivant l'augmentation de la stabilité des corps dans la série $CaSO_4—SrSO_4—BaSO_4$, leur solubilité tombe.

$$CaSO_4\ (cr) + aq = Ca^{2+}(s) + (SO_4)^{2-}(s),\quad \Delta H^\circ_{298} = -5,1\ \text{cal/mole}$$

$$SrSO_4\ (cr) + aq = Sr^{2+}(s) + (SO_4)^{2-}(s),\quad \Delta H^\circ_{298} = 0,1\ \text{cal/mole}$$

$$BaSO_4\ (cr) + aq = Ba^{2+}(s) + (SO_4)^{2-}(s),\quad \Delta H^\circ_{298} = 6,8\ \text{cal/mole}$$

On a en plus établi un certain nombre de relations traduisant l'influence exercée par la nature du solvant sur la solubilité. Parmi celles-ci on notera la *règle* formulée par le chercheur soviétique *Sémentchenko*: *la solubilité d'un corps donné passe par un maximum dans une série de solvants rangés suivant l'intensité croissante de l'interaction intermoléculaire dans ces solvants.* Le maximum correspond au solvant dont le champ moléculaire est semblable à celui du soluté. Un exemple illustre cette règle dans la figure 49. Dans certains cas (lorsqu'on ne parvient à construire que la branche de la courbe) on a l'impression que la règle de Sémentchenko n'est plus valable. D'autre part, il faut souligner que cette règle n'est pas rigoureuse. C'est ainsi que lors de la formation des solutions solides concentrées et au cours de l'interaction chimique entre les constituants la solubilité se voit sensiblement augmenter, si bien que les points se trouvent au-dessus de la courbe correspondant à la règle de Sémentchenko.

Bien que l'on dispose d'innombrables renseignements sur la solubilité de divers corps dans des solvants variés, la théorie quantitative de la solubilité, ainsi que nous avons déjà signalé, n'est pas encore mise au point. Son élaboration se heurte à de graves difficultés, car les objets à étudier sont principalement des solutions concentrées.

4. Influence des conditions extérieures sur la solubilité

La solubilité est caractérisée par un équilibre vrai. Pour cette raison, lorsqu'il s'agit de définir l'influence de la température et de la pression sur la solubilité, il est possible de recourir au principe de Le Chatelier: le *caractère* de l'action exercée par T et P sera respectivement déterminé par le signe de la chaleur (entropie) de dissolution dans la solution saturée ΔH_{dissol} (ΔS_{dissol}) et celui de la variation de volume ΔV_{dissol} intervenant dans cette solution, et le *degré* de leur influence, par leurs valeurs absolues.

Solubilité des gaz dans les liquides. La dissolution des gaz donne presque toujours lieu à un dégagement de chaleur (résultant de la solvatation de leurs molécules). C'est pourquoi, selon le principe

de Le Chatelier, l'augmentation de température réduit la solubilité des gaz (fig. 50). On peut citer comme exemple le phénomène de formation de bulles de gaz en cas de chauffage de l'eau de robinet ou de rivière. On connaît cependant des cas où le chauffage provoque un accroissement de la solubilité des gaz (il en est ainsi pour la dissolution des gaz nobles dans quelques-uns des solvants organiques).

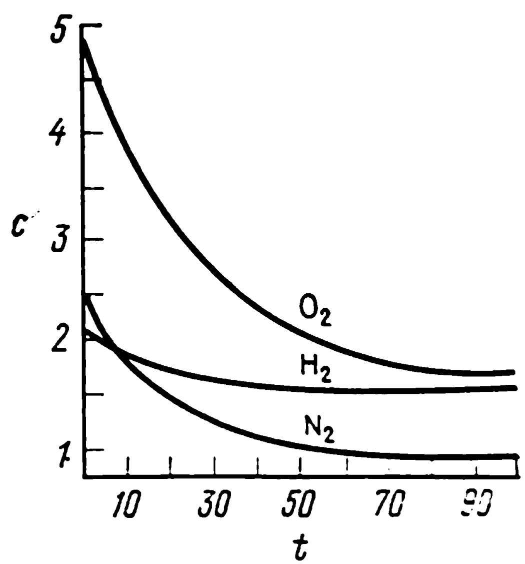


Fig. 50. Relation entre la solubilité c (litres par 100 g de H_2O) de certains gaz dans l'eau à $P = 1$ atm et la température t (°C)

Etant donné que pour la dissolution des gaz dans un liquide $\Delta V_{dissol} < 0$, on conçoit que la pression favorise l'accroissement de la solubilité des gaz. Cette dépendance se traduit, pour des corps peu solubles, par la *loi de Henry* (1802) : *la solubilité d'un gaz, à constance de température, est proportionnelle à sa pression.*

S'il s'agit de la dissolution d'un mélange de gaz, la solubilité de chacun d'entre eux sera proportionnelle à sa pression partielle. C'est ainsi que l'eau venant en contact avec l'air dissout autant d'oxygène qu'elle en dissoudrait en contactant avec de l'oxygène pur, mis en présence d'une pression de $^1/_5$ atm (ce qui équivaut à la pression partielle de l'oxygène dans l'air).

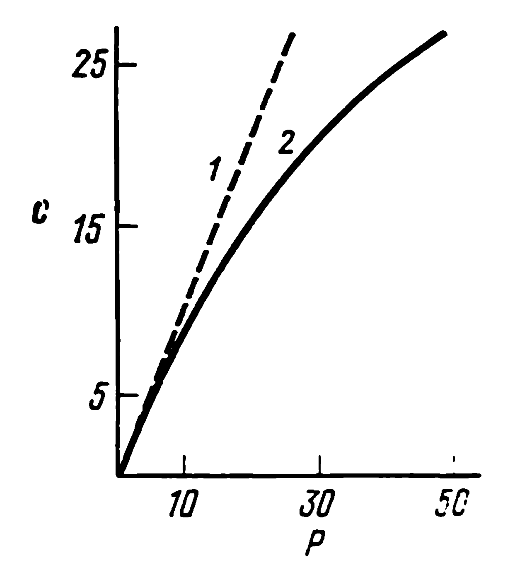


Fig. 51. Relation entre la solubilité c de CO_2 (litres par litre de H_2O), à 15 °C, et la pression P (atm) :

1 — selon la loi de Henry ; 2 — d'après les données expérimentales

La loi de Henry n'est valable que pour des solutions relativement diluées, exposées à des pressions peu élevées et à condition que l'interaction chimique entre les molécules du gaz à dissoudre et celles du solvant soit nulle. Dans le domaine des pressions basses et modérées la solubilité des gaz croît toujours avec l'élévation de pression (fig. 51). Sous des pressions très élevées la solubilité peut passer par un maximum (fig. 52). Ce phénomène tient au fait que sous des pressions très fortes la variation du volume

d'un liquide, résultant de la dissolution d'un gaz dans ce liquide, devient commensurable avec le volume du gaz dissous.

Pour de faibles pressions, la loi de Henry peut aussi être formulée ainsi : *le volume du gaz dissous ne dépend pas de la pression* (ce qui découle directement de la loi de Boyle-Mariotte).

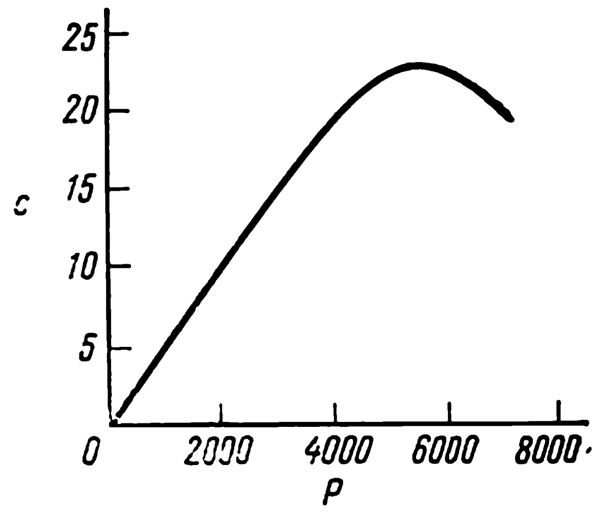


Fig. 52. Relation entre la solubilité c (% massiques) de l'azote dans le dioxyde de soufre liquide, à 25 °C, et la pression P (kg/cm²)

Solubilité des liquides dans les liquides. La relation entre les grandeurs ΔH_{dissol} et $T\Delta S_{dissol}$ tient sous sa dépendance la tendance de deux liquides à se séparer ou à se mélanger. Pour les solutions idéales, $\Delta S_{mél}$ n'est commandée que par la concentration des molécules. De ce fait, lors du mélangeage de quantités massiques données de substances, $\Delta S_{mél}$ ira en décroissant avec l'augmentation de leur masse moléculaire (la valeur de $\Delta H_{mél}$ restant invariée). On pourrait en déduire que, par exemple, ΔS_{dissol} des matières polymères dans un liquide à faible masse moléculaire ne dépendra que de l'effet énergétique, c.-à-d. que le processus de dissolution sera toujours exothermique. Toutefois, si l'on prend en considération toutes les variantes imaginables des dimensions, de la forme et du degré de souplesse des molécules polymères, on comprendra que cette conclusion ne s'accordera avec l'expérience qu'en cas de quelques-uns des hauts polymères ayant des molécules très rigides. Si les molécules sont très souples, il en résulte qu'en se solubilisant elles cessent de gêner l'une l'autre. On voit apparaître beaucoup de nouvelles combinaisons dans leurs orientations mutuelles, ce qui risque d'entraîner un accroissement considérable d'entropie. L'effet entropique est susceptible de devenir si grand que le rôle de l'interaction et, par là, de la valeur et du signe de ΔH_{dissol} n'aura plus d'importance.

Lorsqu'il s'agit de mélanger des liquides, entre les molécules desquels s'exercent des interactions de différente intensité, trois cas peuvent être envisagés: a) solubilité illimitée; b) solubilité limitée et c) insolubilité absolue.

La *solubilité limitée* des liquides est observée, par exemple, lorsqu'on mélange de l'eau avec de l'aniline. La figure 53 donne leur solubilité mutuelle en fonction de la température. La courbe sépare les domaines d'existence des systèmes homogènes et des systèmes

hétérogènes. L'aire hachurée sur le diagramme représente le domaine de démixtion des liquides. Ainsi, à t = 160 °C, un mélange à 50 % de l'une et de l'autre substance subit une démixtion en deux solutions mutuellement saturées (points c et d). La température correspondant au point K est la *température critique de dissolution*, c.-à-d. celle à partir de laquelle on constate une miscibilité mutuelle illimitée des deux constituants. L'accroissement de la solubilité mutuelle avec la température est dû en l'occurrence à l'endothermicité du processus de dissolution.

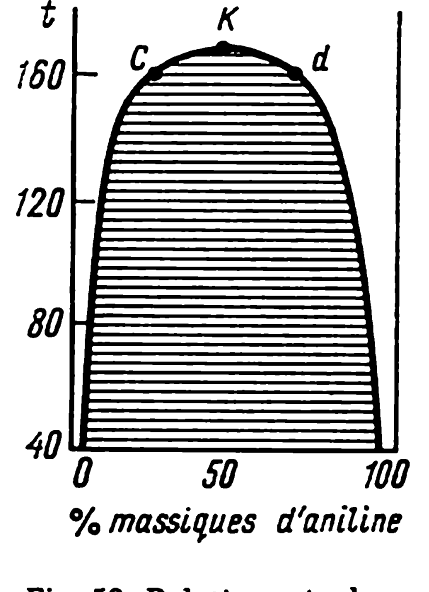


Fig. 53. Relation entre la solubilité mutuelle c (% massiques) de l'aniline et de l'eau et la température t (°C):

les points c et d correspondent respectivement aux concentrations de la solution saturée d'aniline dans l'eau et d'eau dans l'aniline, à t = 160 °C

Une expérience décrite ci-après illustre bien la solubilité limitée. Dans un entonnoir à séparation on secoue de l'éther avec de l'eau. On laisse reposer puis on décante séparément les couches aqueuse et éthérée. En approchant une brindille de bois brûlante, on met la couche aqueuse à feu, ce qui témoigne de la présence de l'éther combustible dans cette couche. Dans la couche éthérée le sulfate de cuivre anhydre et incolore bleuit, car, grâce à la présence d'eau dans cette couche, il se forme du cristallohydrate de couleur bleue.

A titre d'exemple de liquides pratiquement insolubles l'un dans l'autre, on peut citer le mélange d'huile et l'eau.

La pression est presque sans action sur la solubilité des liquides dans les liquides, étant donné que la dissolution de ce type ne donne lieu à aucun effet volumique appréciable.

Solubilité des solides dans les liquides. La pression n'a pas de retentissements considérables sur la solubilité des solides (étant donné que $\Delta V_{\text{dissol}} \cong 0$), à la différence des gaz. L'influence de la pression ne devient perceptible que si elle est très forte. Ainsi, par exemple, il faut des pressions de l'ordre de dix milles atmosphères pour réduire de presque moitié la solubilité du nitrate d'ammonium dans l'eau ($\Delta V_{\text{dissol}} > 0$).

La variation de solubilité avec la température est déterminée par le signe et la valeur de l'effet thermique de dissolution. La dépendance de la solubilité des solides envers la température est souvent traduite graphiquement, sous la forme de courbes de solubilité (fig. 54). La solubilité du nitrate de rubidium et du chlorate de potassium se voit augmenter de plusieurs fois à la suite d'un

chauffage de 0 à 100 °C. De telles variations de la solubilité sont caractéristiques, conformément au principe de Le Chatelier, des substances dont la dissolution se déroule avec absorption de chaleur.

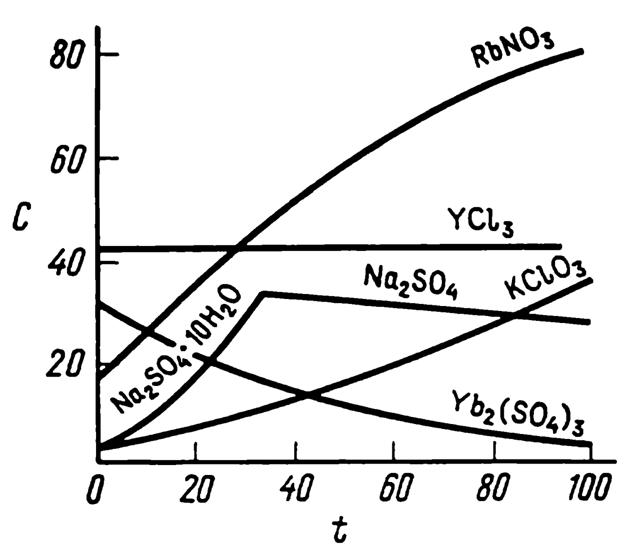


Fig. 54. Relation entre la solubilité dans l'eau *c* (% massiques) de certains sels et la température *t* (°C)

Pour le sulfate d'ytterbium la chaleur d'hydratation est supérieure à la chaleur de destruction du réseau cristallin; la dissolution de ce corps est exothermique, aussi la solubilité tombe-t-elle avec l'élévation de température. La solubilité du chlorure d'yttrium ne dépend pratiquement pas de la température, ce qui est en rapport avec l'effet thermique presque nul de sa dissolution. La cassure de la courbe représentative du sulfate de sodium est due à la dégradation du cristallohydrate à 32,4 °C. En deçà de cette température la solution saturée se trouve en équilibre avec le précipité du cristallohydrate $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, et au-delà, avec Na_2SO_4 anhydre. Le brusque changement d'allure de la courbe tient à l'endothermicité considérable de la dissolution du cristallohydrate et à l'exothermicité de la dissolution du sel anhydre.

5. Influence de corps étrangers sur la solubilité

En présence d'impuretés, la solubilité de diverses substances se voit généralement décroître. C'est ainsi que la solubilité des gaz accuse souvent une forte diminution en cas d'introduction dans l'eau de sels ou d'autres substances hydrosolubles. Dans 1 g d'eau, à 20 °C, il se dissout, par exemple, à peu près 3 cm³ de chlore, alors que dans 1 g d'une solution saturée de NaCl il ne se dissout que 0,3 cm³ de chlore (aussi le chlore est-il conservé au-dessus d'une solution aqueuse de sel commun).

La solubilité de beaucoup de liquides, tout comme celle des gaz, subit un décroissement en présence de sels. La solubilité du phénol, par exemple, est plus grande dans l'eau pure que dans une solution saline.

Le décroissement de la solubilité en présence de sels s'appelle *relargage*. Une des causes en peut résider dans la solvatation des

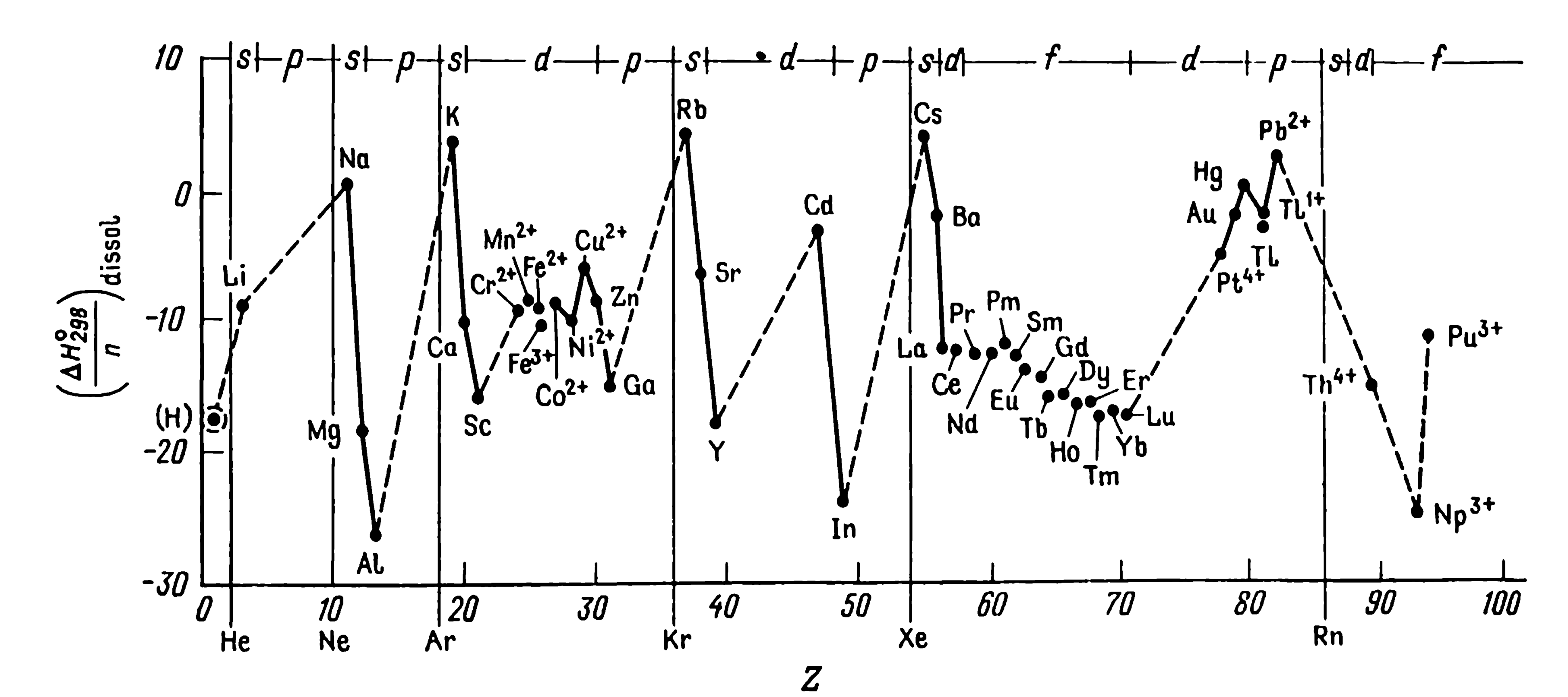


Fig. 55. Relation entre la chaleur de dissolution standard $(\Delta H^\circ_{298}/n)_{dissol}$ (kcal/Eq-g) des chlorures et le numéro atomique Z de l'élément ($n_{H_2O} = \infty$)

sels, qui provoque une diminution du nombre de molécules de solvant disponibles et, par là, compromet le pouvoir dissolvant du li quide.

6. Quelques relations à noter

Les propriétés des solutions manifestent souvent une certaine périodicité qui suit la loi périodique. Mettons-la en évidence en citant en exemple les effets thermiques. Les tables présentant les valeurs de ΔH°_{298} de formation de différents ions font ressortir les principes qui régissent l'allure que prend la variation de ces valeurs d'un élément à l'autre, dans une série d'éléments présentant des analogies (telle que F^-—Cl^-—Br^-—I^-). En considérant, dans des conditions identiques, l'ensemble des valeurs des chaleurs de dissolution qu'ont les composés apparentés, il est facile de mettre en évidence la périodicité que manifeste la variation de ces caractéristiques d'un composé à l'autre. Tout en se rendant compte que les données présentées dans la figure 55 manquent d'intégralité et que les valeurs des chaleurs de dissolution manquent de précision pour certains chlorures, il est tout de même possible de conclure qu'il existe bien une loi présidant à l'allure de ces caractéristiques des solutions. Les lois de ce genre comportent aussi des relations quantitatives. Un des exemples concevables est représenté par la figure 56 qui met en confrontation les chaleurs de dissolution des chlorures et des bromures de métaux alcalins ($n_{H_2O} = \infty$).

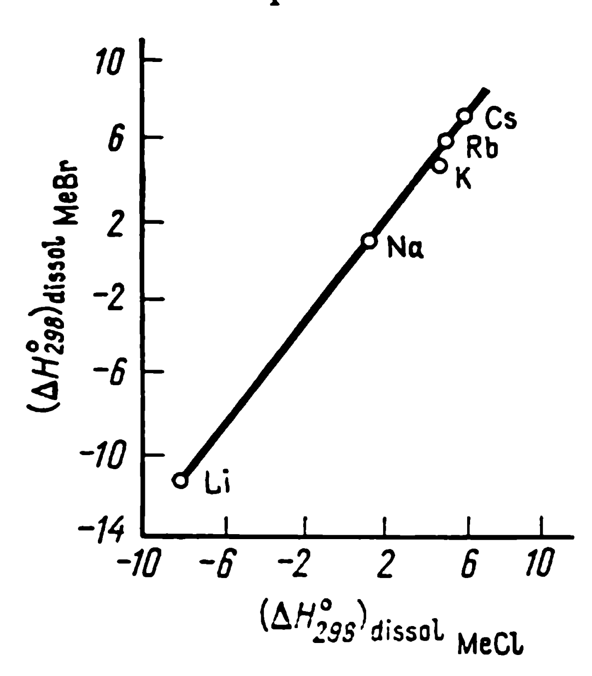


Fig. 56. Relation entre les chaleurs de dissolution standard $(\Delta H^\circ_{298})_{dissol}$ (kcal/mole) des chlorures et des bromures de métaux alcalins

CHAPITRE II

SOLUTIONS DILUÉES DE NON-ÉLECTROLYTES

Si le mélange de différents corps conduit à un nouveau système homogène qu'est la solution, les propriétés de cette dernière seront différentes de celles de chacun des constituants individuels. Ce

changement de propriétés tient, d'une part, à la nature de l'interaction entre les molécules de constituants primitifs et les produits nouvellement formés, et d'autre part, au décroissement de la concentration en molécules libres de chacune des substances, résultant de la distribution, au sein de celle-ci, des particules de l'autre substance. L'influence qu'exercent tous ces facteurs se voit accentuer avec l'accroissement de la concentration, et leur appréciation quantitative devient ardue. Aussi a-t-on intérêt à étudier les solutions extrêmement diluées, pour la formation desquelles $\Delta H \cong 0$ et $\Delta V \cong 0$. Dans une telle solution les particules du soluté se trouvent séparées de distances si grandes que leur influence mutuelle peut être négligée; le solvant conserve ses propriétés pratiquement intactes; les solutions s'approchent des solutions idéales et se prêtent plus aisément à l'étude; les équations décrivant les propriétés de ces solutions se voient simplifier elles aussi.

Quatre caractéristiques des solutions diluées sont envisagées ci-dessous.

Admettons que la solution, à la suite d'une variation adéquate de la température, ne dégagera qu'un seul constituant (solvant) et que le soluté n'est pas un électrolyte *.

1. Pression de vapeur

Le phénomène naturel d'évaporation a pour effet la formation, au-dessus du liquide, de la vapeur dont la pression peut être mesurée à l'aide d'un manomètre, si l'on a préalablement pris soin d'évacuer l'air présent dans le vase (fig. 57). Le processus endothermique d'évaporation est réversible : un processus de condensation, qui lui est exothermique, se déroule parallèlement au premier. Une ambiance appropriée régnant, on voit s'établir un équilibre ($\Delta G = 0$). L'état d'équilibre est caractérisé, pour une température donnée, par la *pression de vapeur saturante*.

Supposons que dans un système « liquide-vapeur » en équilibre soit introduite une substance non volatile **. Son passage en phase de vapeur est exclu ; elle ne s'incorpore qu'au liquide. Mais la transformation du solvant en une solution implique nécessairement une rupture d'équilibre ($N_1 < N_1^0$). Selon le principe de Le Chatelier, il y a alors déclenchement d'un processus, à savoir la condensation, tendant à atténuer l'effet produit par l'action perturbatrice. Il en résultera une chute de la pression de vapeur. Nous sommes ainsi arrivés à la conclusion que la pression exercée par la vapeur sur la solution (P_1) est inférieure à celle exercée sur le solvant pur (P_1^0).

* Les *Chapitres III* et *IV* de la présente Partie sont consacrés aux solutions d'électrolytes.

** On peut considérer comme étant non volatile toute substance dont la température d'ébullition diffère d'environ 150 °C de la température d'ébullition du solvant.

Une expérience facilement réalisable sert à illustrer ce qui précède (fig. 58). On place sous une cloche de verre un becher *a* contenant du solvant pur et un autre becher *b* contenant une même quantité de solution. Au bout d'un certain temps, le niveau du liquide dans le becher *a* se voit abaisser, alors que le niveau de la solution monte, la cause en étant une pression plus basse qu'exerce la vapeur sur la solution. On assiste en l'occurrence à un transfert de solvant.

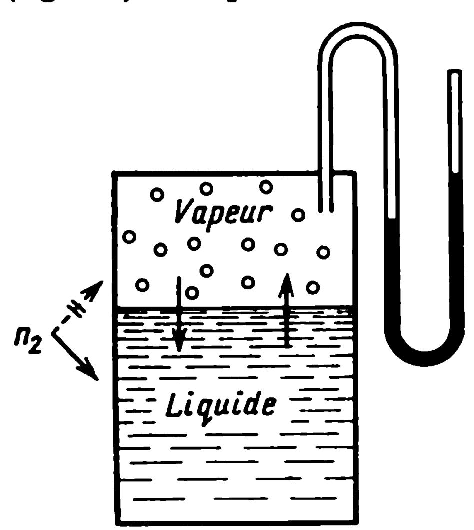


Fig. 57. Equilibre liquide-vapeur (schéma)

Passons maintenant à l'aspect quantitatif du phénomène. Il est évident que l'abaissement de pression sera d'autant plus considérable que la proportion du soluté introduit est plus grande; en d'autres termes, la pression de vapeur régnant au-dessus de la solution (P_1) sera proportionnelle à la concentration N_1 du solvant:

$$P_1 = K_1N_1.$$

Pour donner un sens au coefficient de proportionnalité K_1 figurant dans cette équation, examinons-le dans les cas des solutions de plus en plus diluées. Dans la limite, lorsque $N_1 = 1$, nous obtenons $P_1 = P_1^0$. Il s'ensuit que ladite équation peut être mise sous la forme suivante:

$$P_1 = P_1^0 N_1, \qquad \text{(IV.4)}$$

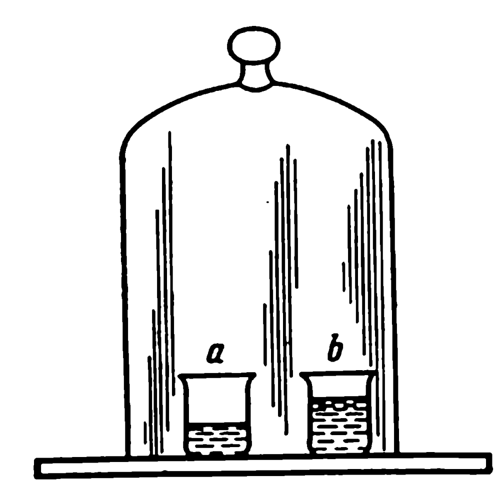


Fig. 58. Transfert du solvant: *a* — vase contenant le solvant; *b* — vase contenant la solution

c.-à-d. *la pression d'une vapeur saturante sur une solution est égale à sa pression sur le solvant pur, multipliée par la fraction molaire du solvant.*

L'équation (IV.4) peut également être mise sous une autre forme. Selon (IV.1), $N_1 = 1 - N_2$. On en tire que $P_1 = P_1^0(1 - N_2) = P_1^0 - P_1^0 N_2$ ou $P_1^0 - P = P_1^0 N_2$. En divisant cette dernière égalité par P_1^0, on a

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = N_2. \qquad \text{(IV.5)}$$

Par conséquent, *l'abaissement relatif de la pression qu'exerce la vapeur saturante du solvant sur la solution est égal à la fraction molaire du soluté dans la solution.*

Nous avons donné ici deux variantes de l'énoncé de la *première loi de Raoult* (1886). S'il s'agit d'une solution idéale, elle est valable pour tous les corps.

2. Températures d'ébullition et de solidification

La pression exercée par la vapeur saturante de la solution d'une substance non volatile tient sous sa dépendance directe la température d'ébullition de la solution.

On appelle *température* (ou *point*) *d'ébullition* d'un liquide la température à laquelle la pression de ses vapeurs devient égale à la pression extérieure (en cas de $P = 1$ atm, elle se situe à 100 °C pour l'eau, à 80 °C pour le benzène, etc.). Il y a lieu de signaler une différence importante entre la solution et le corps pur. Le point d'ébullition d'une solution traduit l'équilibre de celle-ci par rapport à la première bulle de vapeur (début de l'ébullition). En effet, à cause de la non-volatilité du soluté, la perte par la solution d'une quantité même infinitésimale du liquide vaporisé entraîne une augmentation de la concentration de la solution. Elle sera différente de la concentration primitive, ce qui aura pour conséquence un changement de propriétés de la solution, et en particulier de son point d'ébullition.

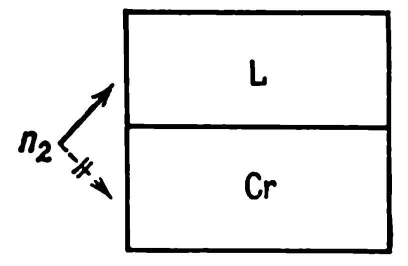


Fig. 59. Equilibre cristaux-liquide (schéma)

Revenons à la figure 57. L'abaissement de la pression de vapeur qui résulte de la dissolution implique la nécessité d'un accroissement de température de la solution, en vue de rétablir l'équilibre rompu. La pression de vapeur saturante sera alors ramenée à la pression initiale (atmosphérique, par exemple). La température d'ébullition de la solution est ainsi supérieure à la température d'ébullition du solvant.

Le décroissement de la pression de vapeur sur la solution est responsable de l'abaissement que subit la température de solidification de cette dernière par rapport au solvant pur (la température de solidification est celle à laquelle la pression de la vapeur sur le liquide devient égale à la pression de la vapeur sur la phase solide). Vu ce qui vient d'être dit, considérons maintenant un système mis en présence d'une température plus basse, lorsqu'un équilibre s'établit entre la phase solide et la phase liquide (cas de la glace et de l'eau ou bien du benzène cristallin et liquide) (fig. 59). Si l'on introduit dans un tel système une substance soluble, incapable de passer en phase solide (telle que le sucre dans le premier cas et le naphtalène dans le second), il y aura rupture d'équilibre. Cette rupture a pour

cause la condensation de l'excès de phase vaporisée, qui se déroule avec dégagement de chaleur. Afin de rétablir l'état d'équilibre, il est indispensable, selon le principe de Le Chatelier, d'abaisser la température. La température de solidification de la solution est donc inférieure à la température de solidification du solvant pur.

Il importe de souligner, dans ce cas aussi, une différence importante qui oppose la solution au solvant pur. La température de solidification d'une solution correspond au dégagement, au sein de celle-ci, du petit cristal primaire (germe) de phase solide (débit de solidification), étant donné que la précipitation dans la solution d'une quantité même infinitésimale du solvant entraînera une variation (augmentation) de concentration de la solution.

La diminution de la pression de vapeur étant, pour les solutions diluées, proportionnelle à la concentration, l'élévation de la température d'ébullition et l'abaissement de la température de solidification des solutions diluées sont eux aussi proportionnels à leur concentration. Il est admis en l'occurrence (à l'encontre de la loi de Raoult) d'exprimer la concentration en molalité. De cette manière, on a

$$\Delta T_{éb} = Em \qquad \text{(IV.6)}$$

et

$$\Delta T_{sol} = Km. \qquad \text{(IV.7)}$$

Les coefficients de proportionnalité s'appellent *constante ébullioscopique* E et *constante cryoscopique* K respectivement.

Ici, il s'avère impossible de procéder de la manière dont nous avons mis en évidence le sens physique de la constante de l'équation (IV.4). En effet, bien que, mathématiquement, $E = \Delta T_{éb}$ et $K = \Delta T_{sol}$ pour $m = 1$, la concentration $m = 1$ est tellement éloignée de la forte dilution (342 g de sucre de canne par 1 l d'eau!) que les équations (IV.6) et (IV.7) ne sont plus valables. Pour trouver les valeurs numériques de E ou de K, il faut *recalculer* les résultats de mesure fournis par l'analyse des solutions diluées, de façon à les rapporter à 1 mole du soluté. E et K sont donc des *constantes par extrapolation*.

Toutes les deux ne dépendent pas de la nature du soluté et ne caractérisent que le solvant *. Leurs valeurs pour quelques solvants sont portées dans le Tableau 13.

---

* Il est possible de démontrer que

$$E = \frac{R\,(T^{\circ}_{éb})^2_1}{1000\,\frac{(\Delta H^{\circ}_{vap})_1}{M_1}} \quad \text{et} \quad K = \frac{R\,(T^{\circ}_{sol})^2_1}{1000\,\frac{(\Delta H^{\circ}_{sol})_1}{M_1}}$$

où R est la constante universelle des gaz. Comme on le voit, ces équations ne comportent que des caractéristiques du solvant!

Tableau 13

Constantes ébullioscopiques E et cryoscopiques K de quelques-uns des solvants (degrés/mole)

Solvant	E	K
Eau	0,516	1,86
Benzène	2,57	5,12
Acide acétique	3,1	3,9
Nitrobenzène	5,27	6,9

Etant donné que $\Delta T_{éb}$ et ΔT_{sol} varient proportionnellement au nombre de molécules-grammes et que toute molécule-gramme contient un nombre invariable de molécules ($6{,}024 \cdot 10^{23}$) ces caractéristiques de la solution ne dépendent que du nombre de particules du

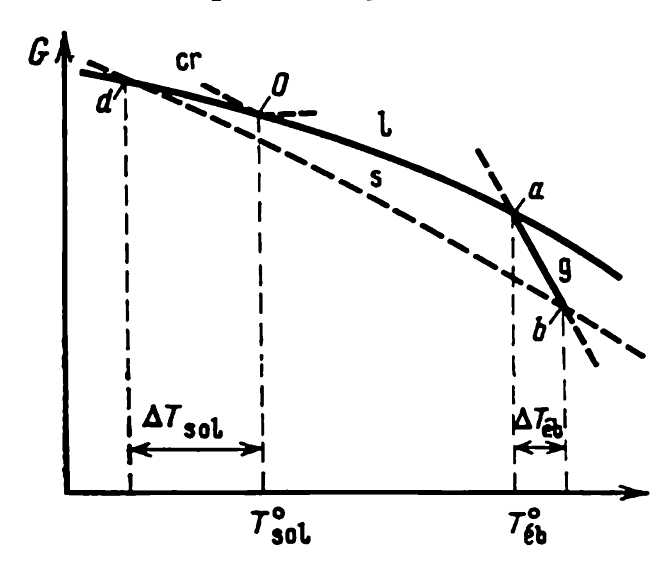


Fig. 60. Relation entre l'énergie de Gibbs G et la température T au-dessus du solvant pur dans ses états d'agrégation différents et au-dessus de la solution (schéma) :

les courbes *do*, *oa* et *ab* se rapportent au solvant pur dans les états cristallin, liquide et gazeux respectivement ; la courbe *db* se rapporte à la solution ; ΔT_{sol} représente l'abaissement de la température de solidification et $\Delta T_{éb}$, l'augmentation de la température d'ébullition de la solution (par rapport au solvant pur)

soluté. Il en découle la *deuxième loi de Raoult* : *l'élévation de la température d'ébullition et l'abaissement de la température de solidification des solutions sont proportionnels au nombre de particules du soluté et ne dépendent pas de sa nature.*

Le rapport entre l'élévation de la température d'ébullition et l'abaissement de la température de solidification peut également être mis en relief à l'aide de la figure 60. Quatre courbes présentées dans ce dessin traduisent la dépendance envers la température

de l'énergie de Gibbs de quatre phases que sont les solvants solide, liquide et gazeux et la solution. Le point *a* correspond à l'ébullition, le point *o*, à la solidification du solvant; les points *b* et *d*, à l'ébullition et à la solidification de la solution respectivement. A chacun de ces points, conformément aux critères généraux de l'équilibre, il y a égalité des énergies de Gibbs des phases coexistantes.

3. Pression osmotique

Supposons que dans un vase *a* (fig. 61) rempli d'un solvant pur soit plongé un cylindre *b* dont la moitié inférieure est fabriquée avec une matière laissant passer librement les molécules du solvant mais imperméable aux particules du soluté (cloison semi-perméable) *. Un piston *c* qui bloque la solution peut se déplacer librement dans le cylindre. Il s'agit là d'un système déséquilibré, car si dans le solvant $N_1 = 1$, dans la solution $N_1 < 1$. Il en résultera dans le système un processus spontané d'égalisation des concentrations (il a pour cause le même phénomène que le processus de dissolution; voir p. 153 et suiv.). Les molécules du solvant commenceront alors à passer dans le cylindre contenant la solution (le passage du soluté en sens inverse est exclu dans les conditions de l'expérience). Ce phénomène rappelle le transfert du solvant dans l'expérience décrite à la page 166, où la phase gazeuse jouait pour ainsi dire le rôle d'une cloison semi-perméable. Le phénomène de migration spontanée du solvant vers la solution à travers une cloison semi-perméable est appelé *osmose*.

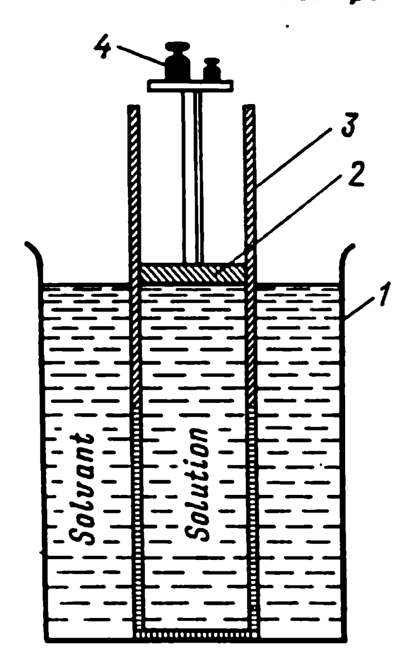


Fig. 61. Représentation schématique de l'expérience illustrant la pression osmotique:
a — vase contenant le solvant; *b* — vase contenant la solution; *c* — piston; *d* — poids

Par l'effet de l'osmose le volume du liquide contenu dans le cylindre augmentera, ce qui fera monter le piston. Si l'on veut empêcher l'accroissement de volume allant de pair avec la dilution de la solution et arrêter l'osmose, il est nécessaire d'exercer de l'extérieur une pression sur la solution. Pour ce faire, on met sur

* En qualité de cloisons semi-perméables pour les solutions aqueuses on utilise des pellicules d'origine végétale ou animale ou bien préparées artificiellement (parchemin, cellophane). Pour la fabrication de vases solides aux parois semi-perméables on utilise des produits céramiques dont les pores sont remplis de ferrocyanure de cuivre $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

le piston des poids *d*. La pression extérieure ainsi pratiquée provoque un processus inverse qu'est la fuite du solvant à partir de la solution. Dès qu'une certaine charge aura été atteinte, il y aura équilibre dynamique entre les vitesses des particules du solvant entrant dans le cylindre et le quittant. Le piston retournera alors à la position initiale. La pression que l'on doit appliquer à la solution pour que l'osmose n'ait plus lieu est appelée *pression osmotique* *.

Les recherches sur la pression osmotique ont montré, quant aux solutions diluées, qu'elle ne dépend pas de la nature des constituants et croît proportionnellement à la concentration du soluté et à la température absolue, le coefficient de proportionnalité étant une constante universelle, égale numériquement à la constante universelle des gaz R. On a donc

$$P_{\text{osm}} = cRT. \tag{IV.8}$$

Exprimant la concentration par le nombre de moles du soluté contenues dans une unité de volume, on obtient, au lieu de (IV.8),

$$P_{\text{osm}} V = n_2 RT. \tag{IV.9}$$

Cette dernière équation coïncide, quant à la forme, avec l'équation de l'état d'un gaz idéal, ce qui a permis au physico-chimiste néerlandais Van't Hoff (1887), ladite coïncidence ayant retenu son attention, d'arriver à la conclusion que *la pression osmotique est égale à la pression qu'exercerait le soluté s'il occupait, à l'état gazeux et à la même température, le même volume qu'occupe la solution (principe de Van't Hoff).*

Il y a lieu de souligner à nouveau que l'analogie établie par Van't Hoff entre l'état gazeux et l'état dissous du corps est formelle, car les mécanismes de la pression gazeuse et de la pression osmotique sont tout à fait différents. En effet, l'agitation des molécules dans les gaz est chaotique, tandis que dans les solutions, comme c'est le cas des liquides, il existe un ordre à courte distance, si bien que leur structure, à basse température, est plus proche de celle des liquides et des solides que de l'état gazeux « sans structure ».

4. Détermination de la masse moléculaire du soluté

Les équations données dans les trois paragraphes précédents permettent de préconiser quatre méthodes de détermination de la masse moléculaire.

---

* On aurait tort d'enlever la contre-pression dans l'expérience qui vient d'être décrite (en supposant que la montée du niveau de la solution entraîne la formation d'une colonne de liquide dont le poids déterminera la pression osmotique). En effet, la migration du solvant dans le cylindre abaissera la concentration de la solution, de sorte que le poids de la colonne ne correspondra pas à la pression osmotique de la solution primitive.

Mettant l'équation (IV.5) sous la forme

$$\frac{P_1^0-P_1}{P_1^0}=\frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{M_1}+\frac{g_2}{M_2}} \qquad \text{(IV.10)}$$

on sera en mesure de déterminer la masse moléculaire M_2 du soluté, si l'on sait sa prise d'essai g_2, la prise d'essai g_1 du solvant et la masse moléculaire M_1 du solvant, et que l'on mesure, à une température donnée, P_1 et P_1^0 (cette dernière grandeur peut être tirée d'un ouvrage de référence).

Introduisant dans (IV.6) et (IV.7), selon la définition, la grandeur

$$m=\frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{1000}},$$

on obtient à l'issue d'une transformation

$$M_2=\frac{Eg_2\cdot 1000}{\Delta T_{\text{éb}}g_1} \qquad \text{(IV.11)}$$

et

$$M_2=\frac{Kg_2\cdot 1000}{\Delta T_{\text{sol}}g_1}. \qquad \text{(IV.12)}$$

Ces équations permettent de trouver M_2 en substituant aux symboles les quantités correspondantes.

Remplaçant dans (IV.9) la grandeur n_2 par la relation g_2/M_2, on obtient, à l'issue d'une transformation, l'équation

$$M_2=\frac{g_2RT}{P_{\text{osm}}V}, \qquad \text{(IV.13)}$$

permettant de déterminer M_2 d'après la prise d'essai g_2, si l'on sait la température et le volume de la solution et que l'on mesure sa pression osmotique.

5. Quelques conclusions

Il est naturel qu'il existe une relation non seulement entre $\Delta T_{\text{éb}}$ et ΔT_{sol} (voir fig. 60) mais aussi entre ces dernières et ΔP (fig. 62). La courbe d'ébullition (de condensation) OA, le long de laquelle il y a coexistence du liquide en ébullition et de la vapeur saturante sèche et dans chaque point de laquelle $G^{l} = G^{g}$, traduit l'interrelation entre la température d'ébullition et la pression (de vapeur) sur le solvant liquide pur. La courbe de sublimation DO, le long de laquelle il y a coexistence du solvant solide en cours de sublimation et de la vapeur saturante sèche ($G^{cr} = G^{g}$), traduit l'interrelation

entre la température de sublimation et la pression de la vapeur sur le solvant solide pur. Ces courbes se joignent dans un triple point O où sont en équilibre toutes les trois phases : solide, liquide et vapeur ($G^{cr} = G^{l} = G^{g}$). La courbe de fusion OC, c.-à-d. celle de coexistence de la phase solide et de la phase liquide ($G^{cr} = G^{l}$), ayant pour origine le point O, va vers le haut (presque verticalement). Elle traduit l'interdépendance entre la température et la pression pendant la fusion. La courbe Bd se rapporte à la solution ; le long de cette courbe

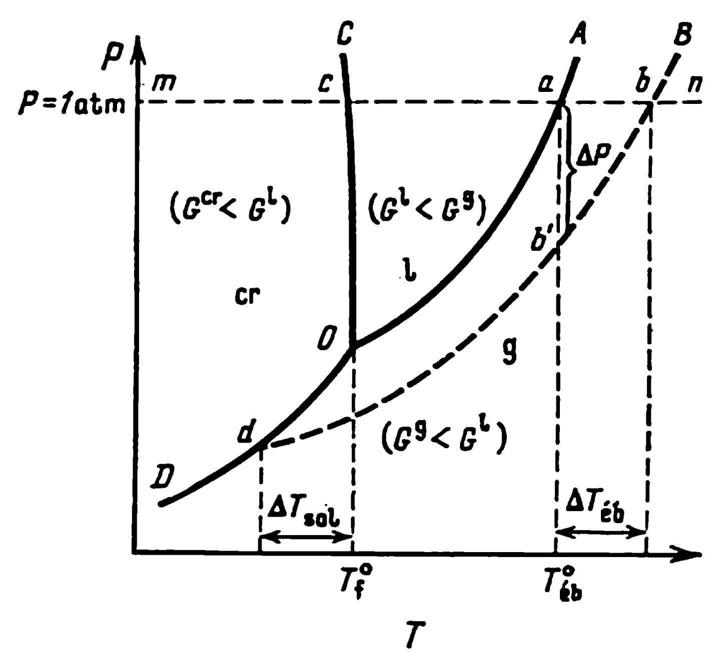


Fig. 62. Relation entre la température T et la pression P en cas d'équilibre de différentes phases (schéma) :

OA — équilibre liquide-vapeur (à tout point $G^{l} = G^{g}$) ; OD — équilibre cristal-vapeur ($G^{cr} = G^{g}$) ; OC — équilibre cristal-liquide ($G^{cr} = G^{l}$) : dB — équilibre solution-vapeur ($G^{s} = G^{g}$) ; O — équilibre cristal-liquide-vapeur ($G^{cr} = G^{l} = G^{g}$) ; d — équilibre cristal-solution-vapeur ($G^{cr} = G^{s} = G^{g}$) ; ΔT_{sol} — abaissement de la température de solidification ; $\Delta T_{éb}$ — élévation de la température d'ébullition ; ΔP — abaissement de la pression exercée par la vapeur de la solution (par rapport au solvant pur)

il y a coexistence de la solution en ébullition et de la vapeur saturante sèche. Elle traduit la dépendance envers la température de la pression qu'exerce la vapeur sur la solution ($G^{s} = G^{g}$). Conformément à la première loi de Raoult (p. 166), cette courbe est disposée au-dessous de la courbe OA. La courbe dB se termine en bas dans un triple point nouveau d ($G^{cr} = G^{s} = G^{g}$) correspondant à la coexistence de la solution avec le solvant solide et le solvant vapeur.

Si l'horizontale mn correspond à une pression donnée (par exemple, la pression atmosphérique), l'abscisse du point a représentera la température d'ébullition du solvant, et l'abscisse du point b, la température d'ébullition de la solution, c.-à-d. que $\Delta T_{éb} = | ab |$.

Abaissant une perpendiculaire du point a vers la courbe dB, on obtient le point b' ; son ordonnée est égale à la pression de la vapeur sur la solution, c.-à-d. que l'abaissement de la pression exercée par la vapeur sur la solution $\Delta P = | ab' |$. Enfin, la distance entre les abscisses des points O et d est égale à l'abaissement de la température de solidification ΔT_{sol}. Il ressort clairement de la figure 62 que plus concentrée est la solution, c.-à-d. que plus en-dessous est tracée la courbe en pointillé, plus grandes seront les valeurs de ΔP, $\Delta T_{éb}$ et ΔT_{sol}.

Il ne peut y avoir de graphique illustrant à la fois toutes les quatre caractéristiques envisagées, car la dernière d'entre elles (pression osmotique) se rapporte, à l'encontre des trois autres, à un système déséquilibré.

Au-delà de l'aspect théorique, l'étude des propriétés des solutions diluées présente également un intérêt pratique. Il suffit d'évoquer la possibilité de détermination de la masse moléculaire et rappeler que l'on est souvent amené à manipuler des solutions de substances difficilement solubles, qui, de par leur nature, sont très diluées. En outre, bien que les équations (IV.4), (IV.6), (IV.7) et (IV.9), traduisant les lois limitées (extrémales), aient trait, ainsi que la loi de Henry, aux solutions diluées (strictement parlant, aux solutions infiniment diluées), il est toutefois possible de les mettre également à profit, avec les risques d'une certaine erreur, quand il s'agit d'une dilution modérée. En ce qui concerne les solutions concentrées, pour lesquelles ces équations ne sont nullement valables, il est tout de même possible d'y recourir en vue d'une orientation grossière, ce qui peut également rendre quelques services.

Examinons quelques exemples illustrant cette dernière considération.

L'équation (IV.4) permet de comprendre pourquoi les substances hygroscopiques (telles que $MgCl_2$) subissent une déliquescence à l'air, tandis que d'autres, par contre, accusent une désintégration.

En partant de l'équation (IV.6), il est facile de se guider dans le choix des substances en vue de préparer un bain ayant une température d'ébullition aussi haute que possible. Il s'agit de choisir un corps présentant un maximum de solubilité dans un solvant qui, à son tour, répondrait à deux exigences: il doit posséder le point d'ébullition le plus élevé et la chaleur de vaporisation spécifique la moins importante *.

L'équation (IV.9) fait comprendre la dispersion toujours existante des valeurs trouvées pour les points de fusion de certains corps: une impureté présente en proportion infinitésimale est de nature à provoquer un abaissement sensible de la température de fusion des corps (surtout des corps à haut point de fusion) *. Cette même équation permet aussi de se faire une idée plus nette du phénomène suivant: en dépit du fait que la température du milieu ambiant est inférieure à celle de solidification d'un corps, il demeure souvent liquide. Ce phénomène paradoxal s'explique par l'avidité d'eau propre à ce corps. C'est ainsi que l'acide acétique (F = 16,7 °C) et la glycérine (F = 19 °C) ne subissent point de solidification même à une température ambiante relativement basse. L'abaissement des températures de solidification de la solution par rapport au solvant pur est à l'origine de l'effet produit par le sel que l'on répand sur la glace et la neige (si le gel est assez faible) dans le but de provoquer leur fusion.

Il est évident que l'équation (IV.7) peut aussi bien être mise en rapport avec l'obtention d'alliages à bas point de fusion que servir à expliquer la fonction que remplissent les fondants.

---

* Voir le renvoi en bas de la page 168.

Le phénomène d'osmose joue un rôle très important dans l'activité vitale des animaux et des plantes. Les membranes cellulaires se présentent sous la forme de pellicules facilement perméables à l'eau mais presque imperméables aux corps dissous dans le suc cellulaire. C'est pourquoi les poissons d'eau douce ne sont point capables de vivre en eau (où $P_{osm} \cong 28$ atm), ni les poissons de mer en eau douce. Le phénomène d'osmose est aussi responsable des sensations douloureuses que nous éprouvons quand, plongés dans une rivière, nous essayons d'ouvrir les yeux, alors que dans la mer, où la concentration en sels, plus haute, est voisine de celle qu'ont les cellules cornéennes, cette douleur est ressentie d'une façon beaucoup plus faible. L'eau physiologique (solution aqueuse à 0,9 % de NaCl) exerce un effet bienfaisant sur l'homme et les animaux à sang chaud, car sa pression osmotique (à peu près 7 atm) est voisine de celle du plasma sanguin.

Une *méthode* dite *d'osmose inversée* est très prometteuse pour l'épuration des corps. Elle consiste dans la démixtion de la solution en y appliquant une pression supérieure à sa pression osmotique. Les calculs montrent que ce procédé est nettement meilleur marché que les procédés de séparation traditionnels (tels que la congélation, la distillation, etc.). Sa mise en œuvre est particulièrement avantageuse s'il s'agit de mélanges de corps semblables (mélanges d'isomères, par exemple).

Soulignons une fois de plus que toutes les équations envisagées ne sont valables que pour les solutions diluées. C'est pourquoi,

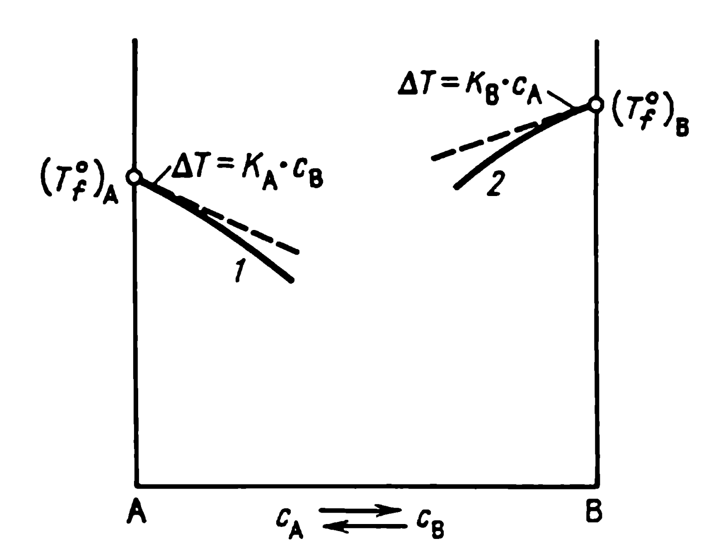


Fig. 63. Abaissement de la température de solidification d'un corps, résultant de la dissolution dans celui-ci d'un autre corps (schéma):

1 — B est dissous dans A ; *2* — A est dissous dans B (la longueur AB est prise pour 100 % ; les verticales A et B se rapportent aux constituants purs)

notamment, les droites traduisant l'équation (IV.7) ne s'étendront généralement qu'à une plage de concentrations très restreinte (fig. 63). Rares sont les cas où elle soit assez étendue. Au-delà de cette zone les lignes s'incurvent.

CHAPITRE III

SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

Les principes décrits dans le *Chapitre II* et notamment les équations (IV.4), (IV.6), (IV.7) et (IV.9) ne sont valables que pour les solutions très diluées de substances non volatiles et à condition que les tailles de leurs particules à l'état pur et en solution soient équivalentes (cas des non-électrolytes).

Tout en respectant les deux premières conditions, considérons maintenant les solutions d'électrolytes.

La conductibilité électrique des métaux à l'état solide et en fusion est due au fait qu'entre leurs particules s'exerce une liaison métallique à la faveur des électrons formant le « gaz électronique » et se déplaçant librement (il s'agit là des *conducteurs de première classe*).

La presque totalité des liquides et des gaz purs, ainsi que la plupart des métalloïdes solides ne transmettent pas l'électricité (on les appelle *non-conducteurs*). Mais à l'état dissous ou fondu, nombre de métalloïdes deviennent eux aussi conducteurs de courant électrique. Leur conductibilité est nettement différente de celle des conducteurs métalliques: le passage du courant à travers les solutions et les matières en fusion donne lieu à une décomposition du corps dite *électrolyse*. Les substances qui, à l'état dissous ou fondu, transmettent l'électricité tout en donnant lieu à un processus chimique s'appellent *électrolytes* (*conducteurs de seconde classe*).

1. Conductibilité électrique

La conductibilité électrique des solutions d'électrolytes est nettement inférieure à celle des métaux et dépend de la concentration de la solution. Quand il s'agit de connaître la conductibilité électrique, on détermine généralement par voie expérimentale la résistance opposée au courant électrique. La conductibilité électrique d'une solution est une grandeur inverse à la résistance

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \text{ ohm}^{-1}.$$

La conductibilité électrique d'une colonne de solution placée entre deux électrodes distancées de 1 cm et dont chacune possède une surface de 1 cm^2 s'appelle *conductibilité électrique spécifique* (ou *conductivité*) $\varkappa$. Elle décroît avec la dilution de la solution, à cause de la diminution de la proportion d'électrolyte. La conductibilité électrique d'une solution contenant 1 Eq-g de soluté et dont le volume est entièrement enfermé entre deux électrodes parallèles distancées de 1 cm s'appelle *conductibilité électrique équivalen-*

te λ. Il est évident que

$$\lambda = \varkappa V, \quad \text{(IV.14)}$$

où V est le volume (en cm³) occupé par un équivalent-gramme de soluté.

A la différence de la conductivité, la conductibilité équivalente croît avec l'augmentation du degré de dilution, tendant à une certaine limite (fig. 64).

Tels sont les faits. Avant de procéder à leur interprétation permettant de tirer quelques conclusions d'ordre quantitatif, envisageons les idées fondamentales de la théorie de dissociation électrolytique.

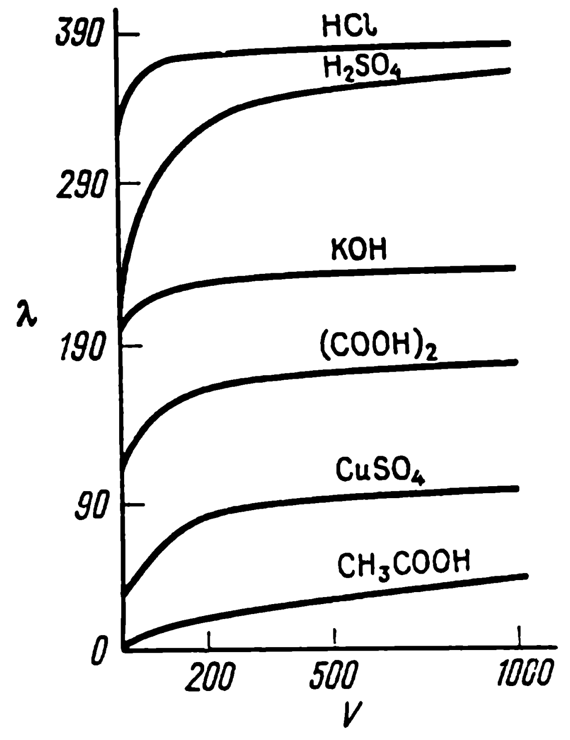


Fig. 64. Relation entre la conductibilité électrique équivalente λ (cm²/ohm) et la dilution V (l/Eq-g) pour les solutions aqueuses de certains électrolytes, à $t = 25$ °C

2. Principes de la théorie de dissociation électrolytique

Dès le début du siècle dernier, Grotgus, professeur à l'université de Dorpat (aujourd'hui Tartu), exposant sa théorie d'électrolyse, émit l'hypothèse (1805) que le soluté soumis à l'action d'un courant électrique au sein de la solution se dissocie en particules portant des charges de signes contraires, qui sont neutralisées aux électrodes. Plus tard, Faraday (1833) donna aux particules chargées de ce genre le nom d'*ions* (du gr. ion, allant). En 1878, Lenz, professeur à Pétersbourg, qui étudiait la conductibilité électrique des solutions, énonça l'hypothèse que les molécules des corps sont aptes, dès la dissolution, à la dissociation en ions. Quand le savant suède Arrhenius (1887) entreprit des recherches sur la conductibilité électrique des solutions, toutes ces idées, parmi d'autres hypothèses formulées à l'époque, n'étaient que des conjectures. Les variations de la conductibilité électrique équivalente avec la concentration obéissaient à certains principes et témoignaient qu'en solution les molécules d'électrolyte se dissociaient vraisemblablement en ions. L'allure des courbes de la figure 64 fait ressortir que, d'abord, seulement une partie d'électrolyte se dissocie mais au fur et à mesure de la dilution de la solution la dissociation s'accentue, ce qui provoque l'accroissement de λ.

A cette même époque Van't Hoff établit (1887) que la variation réelle de la pression osmotique dans les solutions de sels, d'acides et de bases dépasse la valeur calculée d'après l'équation (IV.9). Les écarts de ce genre, que présentent les valeurs mesurées par rapport aux valeurs calculées à partir des équations correspondantes, manifestent une tendance à la majoration pour la température d'ébullition et une tendance à la diminution pour la température de solidification de ces solutions. C'est ainsi que la masse moléculaire de NaCl gazeux est égale à 58,5, mais elle se montre égale à 30 environ si l'on part des résultats des mesures cryoscopiques (p. 172).

Ne pouvant expliquer ces divergences mais cherchant à rendre lesdites équations valables pour les solutions des corps énumérés, Van't Hoff y introduisit un facteur de correction i, qui a reçu le nom de *coefficient isotonique* *. L'introduction du coefficient i de Van't Hoff dans l'équation traduisant la pression osmotique et dans les équations découlant de la loi de Raoult les rendit valables pour les solutions diluées de tous les corps, y compris les solutions de sels, d'acides et de bases. Le coefficient i est introduit dans les équations correspondantes comme cofacteur. Pour les solutions d'électrolytes on obtiendra respectivement, au lieu de (IV.4), (IV.6), (IV.7) et (IV.9),

$$\Delta P = ic, \tag{IV.15}$$

$$\Delta T_{\text{éb}} = iEm, \tag{IV.16}$$

$$\Delta T_{\text{sol}} = iKm, \tag{IV.17}$$

$$P_{\text{osm}} = icRT, \tag{IV.18}$$

où $i > 1$. On a donc

$$i = \frac{\Delta P'}{\Delta P}, \tag{IV.19}$$

$$i = \frac{\Delta T'_{\text{éb}}}{\Delta T_{\text{éb}}}, \tag{IV.20}$$

$$i = \frac{\Delta T'_{\text{sol}}}{\Delta T_{\text{sol}}}, \tag{IV.21}$$

$$i = \frac{P'_{\text{osm}}}{P_{\text{osm}}}, \tag{IV.22}$$

où $\Delta P'$, $\Delta T'_{\text{éb}}$, $\Delta T'_{\text{sol}}$ et P'_{osm} sont les grandeurs mesurées suivantes: abaissement de la pression de vapeur, élévation de la température d'ébullition, abaissement de la température de solidification et pression osmotique, alors que ΔP, $\Delta T_{\text{éb}}$, ΔT_{sol} et P_{osm} représentent

* Les solutions aux pressions osmotiques égales sont appelées *solutions isotoniques*.

les mêmes grandeurs calculées d'après les équations (IV.4), (IV.6), (IV.7) et (IV.9) respectivement.

Arrhenius trouva que les sels, les acides, les bases et autres corps pour lesquels $i > 1$ sont des électrolytes. Il établit que pour les solutions de ces corps le coefficient i, ainsi que la conductibilité électrique équivalente, croît avec la dilution (pour les non-électrolytes $i = 1$).

Ces écarts ne pouvaient être attribués à autre chose qu'à une multiplication des particules dissoutes, c.-à-d. la dissociation des molécules d'électrolyte au sein de la solution en particules plus petites.

Ayant établi que les valeurs des coefficients i, obtenues par la mesure de l'abaissement du point de solidification, coïncidaient avec les valeurs qu'il calcula lui-même en partant des données dont il disposait sur la conductibilité électrique, c.-à-d. que les solutions d'électrolytes se comportent d'une même manière tant en présence qu'en l'absence de courant électrique, Arrhenius se convainquit définitivement que la dissociation en ions des molécules d'électrolytes dissous se produisait dès la dissolution même, indépendamment de la présence de courant électrique. Une telle désintégration des électrolytes en ions, résultant de l'influence qu'exerce le solvant, a reçu le nom de *dissociation électrolytique*. Ce phénomène a pour effet une multiplication des particules présentes dans la solution, ce qui est à son tour responsable de l'accroissement de la pression osmotique et conduit à $i > 1$. Il s'ensuit de tout ce qui précède que dans les figures 60 et 62 les courbes représentant les solutions d'une même concentration seront, pour les électrolytes, tracées en-dessous, par rapport aux non-électrolytes.

Une étude approfondie du coefficient i a montré qu'il ne possédait une valeur voisine d'un nombre entier que dans les cas isolés. Ainsi, pour une solution diluée de KCl on a $i \cong 1{,}85$ et pour $SrCl_2$ $i \cong 2{,}5$, mais pour l'acide acétique CH_3COOH on a $i \cong 1{,}05$. On peut en conclure que tous les électrolytes ne sont pas intégralement dissociés en ions au sein d'une solution. Si une dissociation intégrale avait lieu, le coefficient i devrait être égal à deux pour KCl comme pour CH_3COOH, étant donné que toute molécule de ces deux composés est dissociable en deux ions.

L'accroissement de la conductibilité électrique équivalente avec la dilution témoigne, lui aussi, que la dissociation en ions de nombreux électrolytes solubilisés est incomplète. Par contre, avec l'augmentation de la concentration la conductibilité électrique équivalente accuse un déclin. Aussi le processus de dissociation électrolytique peut-il être considéré comme réversible.

Dans les systèmes équilibrés de ce genre les molécules restent en partie non dissociées en ions. Afin de pouvoir évaluer quantitativement le rapport entre les molécules d'électrolyte dissociées et non

dissociées dans des conditions données, on fait appel à la notion de *degré de dissociation*. *Le degré de dissociation électrolytique α est égal au rapport du nombre de molécules dissociées en ions au nombre total de molécules dissoutes.* (Nous avons déjà fait usage d'une grandeur de ce type auparavant; voir p. 85.)

Il est permis de supposer que la conductibilité électrique équivalente des solutions d'électrolytes soit proportionnelle au degré de dissociation électrolytique de ces électrolytes au sein des solutions:

$$\lambda = K\alpha. \qquad \text{(IV.23)}$$

La figure 64 fait ressortir qu'en cas d'une dilution très forte les électrolytes se voient dissocier intégralement en ions, c.-à-d. que dans ces conditions $\alpha = 1$ (voir, aussi p. 191). Ainsi donc, en procédant de la manière dont on a trouvé la constante de l'équation (IV.4), on arrive à la conclusion que

$$K = \lambda_\infty,$$

où λ_∞ est la conductibilité électrique équivalente, correspondant à une dilution très forte (infinie). En substituant cette valeur de K dans (IV.23), on obtient

$$\lambda = \lambda_\infty \alpha,$$

d'où l'on tire

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}, \qquad \text{(IV.24)}$$

c.-à-d. que le degré de dissociation électrolytique est égal au rapport de la conductibilité électrique équivalente, répondant à une dilution donnée, à la conductibilité électrique équivalente adéquate à la dilution infinie. Il est également pratique de déterminer α au moyen du coefficient i que l'on n'a pas beaucoup de peine à trouver par la méthode ébullio ou cryoscopique.

Envisageons une solution contenant, par exemple, une molécule-gramme d'électrolyte, c.-à-d. N_0 de molécules. Si chacune d'elles se dissocie en m ions, il y aura formation au sein de la solution, le degré de dissociation étant α, de $N_0 m\alpha$ ions. Le nombre de molécules non dissociées se chiffrera par $N_0 - N_0\alpha = N_0(1 - \alpha)$. La dissolution achevée, le nombre total de particules (molécules et ions) sera égal à $N_0 m\alpha + N_0(1 - \alpha)$. Le rapport de ce nombre au nombre de molécules dissoutes n'est autre que le coefficient isotonique:

$$i = \frac{N_0 m\alpha + N_0(1-\alpha)}{N_0} = \frac{N_0[(m-1)\alpha + 1]}{N_0} = (m-1)\alpha + 1,$$

d'où l'on tire

$$\alpha = \frac{i-1}{m-1}. \qquad \text{(IV.25)}$$

En ce qui concerne les solutions aqueuses, on doit classer parmi les électrolytes forts la presque totalité des sels, nombre d'acides

minéraux (HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, HCl, HBr, HI, etc.) et les hydroxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux. Les électrolytes de force moyenne sont représentés par les solutions aqueuses de quelques-uns des acides organiques et minéraux (acide oxalique $H_2C_2O_4$, acide formique HCOOH, acide sulfureux H_2SO_3, acide phosphorique H_3PO_4, parmi d'autres). Aux électrolytes faibles se rapportent quelques acides tels que les solutions de H_2S, HCN, H_2SiO_3, H_3BO_3, les hydroxydes de certains éléments *d* [$Cu(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, etc.], ainsi que les solutions aqueuses de certains sels [$HgCl_2$, $Mg(CN)_2$, $CdCl_2$, $Fe(CNS)_3$, etc.].

Tout ce qui vient d'être exposé constitue donc les assises de la *théorie de dissociation électrolytique d'Arrhenius*. Elle ne tient pas compte de l'interaction entre ions en solution ni de celle qui a lieu entre les ions du soluté et le solvant. C'est pourquoi cette théorie, telle que l'exposait Arrhenius lui-même, ne s'étendait qu'aux solutions extrêmement diluées d'électrolytes faibles.

3. Formation des solutions

Les faits exposés à la page 148 et suivantes se rapportent aux solutions en général, donc aux solutions d'électrolytes en particulier. Dans ce paragraphe nous allons insister sur ces dernières et traiter de cette question plus en détail, tout en nous tenant toujours, pour l'essentiel, aux solutions aqueuses (au sujet des solutions non aqueuses, voir *Ch. V*).

Les particularités inhérentes aux solutions d'électrolytes consistent, premièrement, dans le fait qu'elles contiennent des entités chargées, et deuxièmement, dans le fait que ces entités portent des charges de signes opposés. La composante principale des interactions intervenant dans les solutions de ce genre, c'est l'interaction entre les ions et les molécules du solvant. L'ion exerce un effet polarisant considérable : le moment dipolaire qu'il induit dans les molécules du solvant est même commensurable avec celui des molécules d'un solvant aussi polaire qu'est l'eau (aussi l'introduction dans l'eau des premières portions d'électrolyte produit-elle un effet perturbateur particulièrement important).

Toutefois, on aurait tort de considérer que tout ce qui se passe se ramène à l'interaction des particules chargées avec le milieu, à l'action des forces électrostatiques. Ainsi, il peut se produire un transfert d'électrons partiel ou total des ions aux molécules du solvant, entraînant une redistribution de la charge entre l'ion et son enveloppe de solvatation. En cas de fortes concentrations du soluté ou, s'il s'agit d'un solvant à faible permittivité, également en cas de concentrations relativement peu élevées du soluté, il peut y avoir, par suite de l'accentuation de l'influence qu'exercent les particules chargées l'une sur l'autre, formation de couples ioniques et d'asso-

ciations plus complexes, renfermant aussi bien des ions que des molécules.

Le caractère et l'intensité de l'interaction entre toutes ces particules sont déterminés par la nature des constituants. Ainsi, dans les solutions aqueuses il en va différemment pour les ions H^+, les ions possédant une couche *s*, ceux possédant une couche *d* incomplète, etc.

Les propriétés d'un ion au sein d'une solution diffèrent sensiblement de celles de l'atome neutre du même élément. Ce phénomène tient au fait que les propriétés chimiques d'un atome sont conditionnées par la faculté de la particule neutre de céder ou capter des électrons avec formation d'une liaison chimique. Par exemple, l'atome de potassium entre dans une réaction chimique avec l'eau en lui cédant son électron. L'ion potassium ne possède point d'électron de valence, aussi n'interagit-il pas chimiquement avec l'eau. L'atome de chlore est apte à capter un électron, tandis que l'ion chlore n'est point doué de cette aptitude. De ce fait, la liaison d'un ion avec les molécules du solvant peut s'exercer au moyen de forces variées, à partir de faibles liens dispersés jusqu'aux relations donneur-accepteur, en passant par les liaisons hydrogène et les forces électrostatiques. La liaison purement covalente et la liaison franchement ionique ne se rencontrent généralement pas telles quelles. Aussi ne peut-on pas appliquer aux solutions l'appellation de composés chimiques vrais. Il n'en reste pas moins que la solidité de la liaison qui s'établit entre les constituants de la solution atteint parfois des valeurs importantes. Les ions sont toujours solvatés. Ainsi, l'eau ne contient point d'ions Cu^{2+} tels quels, mais ils y sont présents sous la forme d'ions complexes $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. On peut s'en rendre compte en observant le virage de l'incolore au bleu au moment de la dissolution du sel anhydre $CuSO_4$. Les ions hydratés $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, pour ne citer que ces deux exemples, se forment d'une façon similaire. Nombre d'ions de ce type sont assez stables et, à l'issue de l'évaporation de l'eau, s'obtiennent sous la forme de cristallohydrates. Ceux de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ peuvent servir d'exemples.

L'hydratation de l'ion hydrogène est à signaler à part. Le proton H^+ réagit d'abord sur une molécule d'eau pour donner un ion hydroxonium :

$$H^+(g) + H_2O(l) = H_3O^+(s),$$

ce dernier (dans lequel tous les protons sont équivalents) pouvant ensuite s'hydrater avec un certain nombre de molécules d'eau :

$$H_3O^+ (s) + nH_2O (l) = H_3O^+ \cdot nH_2O (s).$$

La conformation la plus stable est $H_9O_4^+$ $(H_3O^+ \cdot 3H_2O)$ *. Un tel schéma est étayé par les calculs thermochimiques de la chaleur d'hydratation de l'ion hydrogène.

* Le symbole H^+ (s) est donc conventionnel.

La désintégration de l'eau en ions gazeux libres s'effectue comme suit

$$H_2O(l) = H^+(g) + OH^-(g) + 403,324 \text{ kcal/mole.}$$

La dissociation de l'eau en solution avec formation d'ions hydratés se traduit par l'équation

$$H_2O(l) + aq = H^+(s) + OH^-(s) + 13,335 \text{ kcal/mole.}$$

La chaleur d'hydratation des ions en résultant sera égale à

$$\Delta H_{\text{hydr}} = 13,335 - 403,324 = -390,0 \text{ kcal/mole.}$$

Les chaleurs d'hydratation des ions sont donc très élevées, à savoir de l'ordre des chaleurs des réactions chimiques. Bien que le dernier des processus envisagés donne lieu à un accroissement du nombre de particules, pour lui $\Delta S < 0$ (—19,35 UE). Ce phénomène s'explique par la forte influence des molécules d'eau qui solvatent les ions et rendent ainsi la structure plus ordonnée.

Faute d'ions non hydratés, les propriétés des solutions sont déterminées par la composition des ions hydratés. C'est ainsi que les propriétés des solutions aqueuses de Cr^{3+} sont conditionnées par celles de l'aquacomplexe $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, et la réaction acide de $CrCl_3(s)$, par la dissociation de celui-ci, par exemple $[Cr(H_2O)_6]^{3+} = [Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+$.

L'influence qu'exerce le champ des ions est aussi responsable du changement intervenant dans la structure du solvant.

Le voisinage immédiat de l'ion est constitué par du solvant à structure ordonnée. Le nombre de ses particules présentes dans cette couche de solvatation s'appelle *nombre de coordination de la solvatation*. Pour la plupart des cations il est égal à 4, 6 ou 8. Dans la notation de diverses équations (celles de dissociation électrolytique, d'interaction entre ions) la sphère de coordination des ions n'est normalement pas mentionnée.

L'ion hydraté n'est nullement un globule chargé auquel adhère un certain nombre de molécules d'eau. Il fait partie de la structure d'une solution liquide à titre de participant à part entière. Il est connu que l'ordre à courte distance est caractéristique de l'eau, c.-à-d. qu'elle présente pour ainsi dire une structure cristalline floue et facilement déformable, rappelant celle de la glace. Chaque molécule en est liée à quatre molécules avoisinantes pour former une cellule tétraédrique. A l'intérieur de cette cellule il y a un espace vide dont les dimensions dépassent la taille de la molécule d'eau (fig. 65). Mis en présence d'une telle structure, un ion des plus simples, peu volumineux, du type de ceux des gaz nobles, est en mesure d'occuper la place de n'importe laquelle d'entre les molécules d'eau. Il se verra alors lier d'une façon ferme à son entourage immédiat formé de molécules d'eau, à la faveur des forces d'attraction électrostatique

ou des interactions d'un autre type. Dans le cas le plus simple, on observe en l'occurrence un dégagement de chaleur primaire de dissolution. Des ions plus complexes sont en outre susceptibles d'étendre la sphère de son influence à des couches éloignées de molécules d'eau. Dans ce cas, l'interaction même se voit compliquer. L'énergie qui se dégage alors est appelée *énergie secondaire d'hydratation.* De gros ions (tels que UO_2^{2+}), entrés dans les espaces tétraédriques, se lient à un grand nombre de molécules d'eau. Dans ce cas, l'importance de la taille de l'ion risque de provoquer un trouble considérable dans la structure de l'eau, le soluté étant ainsi responsable du changement brutal de propriétés du solvant.

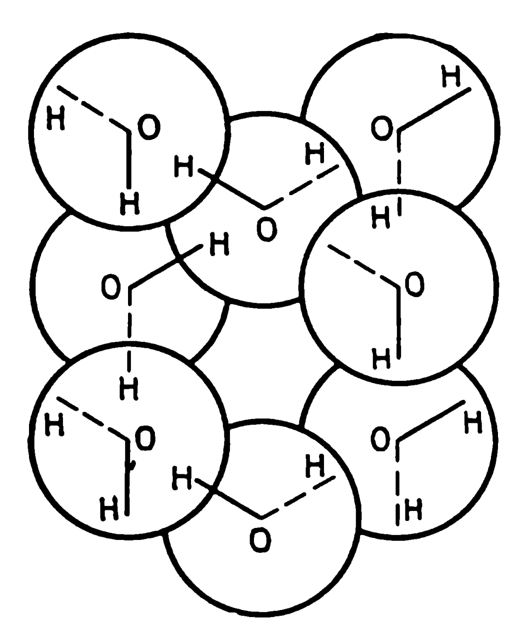


Fig. 65. Détail de la structure de l'eau

Les ions en solution peuvent, échangeant leurs places contre celles des molécules d'eau environnantes, se déplacer d'un tétraèdre à un autre (mouvement de translation). C'est ce qui explique aussi bien la conductibilité électrique que la conductibilité thermique des solutions, de même que bien d'autres propriétés de celles-ci.

Comme nous avons déjà signalé, l'influence qu'exercent les ions sur l'orientation des molécules d'eau est très forte. Aussi se fait-elle vraisemblablement sentir au-delà de la première sphère d'hydratation, c.-à-d. qu'entre la couche signalée et les molécules d'eau caractérisées par la persistance de leur propre structure (non déformée) on voit s'interposer une sphère intermédiaire de molécules d'eau « excitées ». Toutes les trois zones structurales du solvant sont en équilibre entre elles. Il s'ensuit que l'effet produit par l'implantation d'un ion dans un solvant peut être divisé en deux composantes: la fixation directe des molécules du solvant par l'ion et l'influence qu'exerce celui-ci sur la structure originelle du solvant. A cause du tassement des molécules du solvant autour de l'ion, le phénomène de solvatation donne généralement lieu à une compression de la solution.

Au fur et à mesure de l'accroissement de la concentration en électrolyte, la zone de la structure non déformée et partiellement déformée de l'eau se réduit. A une concentration correspondant au passage de toutes les molécules du solvant dans les enveloppes de solvatation primaires, la solution atteint la *limite de solvatation intégrale.* La notion de cette limite a été introduite par Michtchenko et Soukho-

tine, chercheurs soviétiques. Elle traduit une telle concentration de la solution, à laquelle correspond la somme des nombres de coordination des cations et des anions, c.-à-d. l'inexistence du solvant libre et l'éloignement maximal des ions l'un de l'autre. Toute nouvelle augmentation de la teneur en soluté provoque une compétition visant les molécules du solvant. Dans cette compétition les gagnants sont les ions possédant une taille moins importante et une charge plus forte. Il en résulte soit la formation d'un cristallosolvate, soit, comme c'est le cas de la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène, la formation de molécules volatiles non dissociables du soluté.

La solvatation a également pour effet de modifier considérablement les propriétés de l'ion, les dipôles des molécules d'eau exerçant une forte action déformante sur celui-ci; il en résulte un système électronique nouveau avec un niveau énergétique propre à lui et

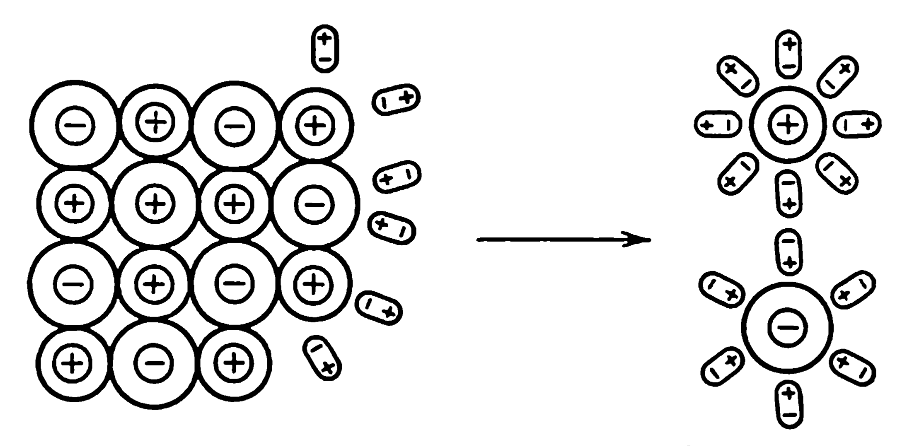


Fig. 66. Mécanisme de la dissociation d'un corps cristallin en ions (schéma)

nettement différent du niveau d'énergie d'un ion « non excité ».

Tout ce qui vient d'être dit nous porte à conclure que l'interprétation didactique universellement adoptée du phénomène de dissolution — elle est exposée ci-après — n'est qu'un schéma très simplifié.

Les ions de la couche superficielle d'un cristal attirent les molécules polaires du solvant par leurs extrémités portant la charge de signe contraire (fig. 66). Le rapprochement des molécules et des ions a pour effet de diminuer l'énergie potentielle et les ions passent en solution. Au fur et à mesure de l'accumulation des ions dans la solution, on voit s'accentuer le processus inverse, celui de cristallisation. Lorsque leurs vitesses deviennent égales, on voit s'établir un équilibre: la solution se trouve saturée.

La dissociation et l'ionisation des molécules polaires s'effectuent d'une façon similaire à la dissolution des cristaux ioniques, ce qui est représenté schématiquement par la figure 67.

Les corps dans les molécules desquels les particules sont liées par divers types de liaisons chimiques subissent une dissociation en ions

qui a pour siège d'abord les liaisons ioniques, puis les liaisons polaires. C'est ainsi que l'hydrogénosulfate de potassium

K—O   O
    S
H—O   O

se dissocie facilement avec rupture de la liaison ionique K—O, moins facilement avec rupture de la liaison polaire H—O et ne subit pratiquement pas la dissociation en ions ayant pour siège les liaisons peu polaires qui se produisent entre le soufre et l'oxygène.

La mise sur pied d'une théorie mathématiquement argumentée des solutions d'électrolytes se heurte à de grandes difficultés. Cette

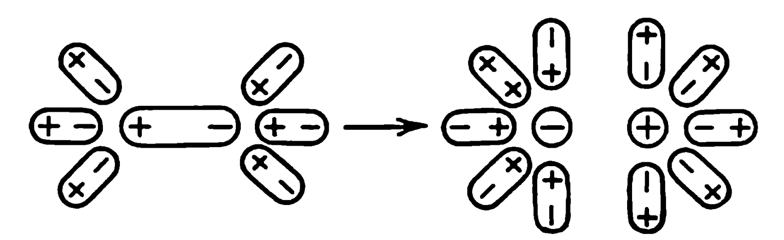


Fig. 67. Mécanisme de la dissociation, en solution, d'une molécule polaire en ions (schéma)

tâche serait facile si l'on pouvait les présenter sous la forme d'un système d'ions-globules chargés mis en présence d'un solvant, système revêtant l'aspect d'un milieu continu à permittivité ε. Or, un tel modèle ne peut être en accord avec l'expérience, car il faut tenir compte de l'effet combiné de plusieurs facteurs: variation de ε du solvant en fonction de la nature des ions et de leur concentration, influence du propre volume des ions, influence exercée par la concentration du solvant non lié, éventualité de formation de particules complexes (ternaires et autres), variation de l'énergie de solvatation des ions avec la concentration de la solution, dissociation incomplète de l'électrolyte, modification de la structure de la solution en fonction de sa concentration. La pluralité de ces facteurs et leurs apports différents à l'effet résultant (qui varient suivant la nature des constituants de la solution, la concentration et la température de celle-ci) rendent impossible la détermination quantitative rigoureuse de la part qui leur revient dans leur ensemble. Le niveau actuel des données que peuvent procurer les examens fondés sur la mécanique des quanta et sur l'électrostatique se révèle tout à fait insuffisant à cette fin.

Compte tenu des interactions énergiques intervenant même dans les solutions diluées d'électrolytes, on est porté à considérer l'équation

$$\Delta H_{\text{diss}} = \Delta H_{\text{rés}} + \Delta H_{\text{solv}} \qquad \text{(IV.26)}$$

qui prévoit l'addition de la variation d'enthalpie résultant de l'éloignement des ions l'un de l'autre à partir de la distance qui les sépare dans le réseau cristallin jusqu'à l'infini [$C^+A^- = C^+(g) + A^-(g)$, par exemple] avec la variation d'enthalpie résultant de la solvatation des cations et des anions [$C^+(g) + A^-(g) \xrightarrow{aq} C^+(s) + A^-(s)$, par exemple] comme étant valable seulement pour les solutions très diluées (théoriquement, infiniment diluées).

Le premier terme du second membre dans (IV.26) représente l'enthalpie de destruction du réseau cristallin. C'est une quantité endothermique considérable. Le second terme du deuxième membre représente une quantité exothermique à peu près égale en valeur absolue à la première. Ainsi, pour $MgCl_2$ l'énergie du réseau cristallin est égale à 595 et la chaleur de dissolution à —37 kcal/mole. Par conséquent, nous obtenons d'après l'équation (IV.26) $\Delta H_{solv} =$ $= -632$ kcal/mole, c.-à-d. une grandeur de l'ordre des effets thermiques accompagnant les phénomènes chimiques. C'est pourquoi ΔH_{dissol} est normalement peu élevée en valeur absolue (20 à —40 kcal) et fréquemment est voisine de zéro (voir *Tableau 5*). Il s'ensuit que dans les cas pareils une faible erreur dans la détermination de l'un des deux termes d'une somme risque d'entraîner des résultats erronés au point de vue qualitatif (en ce qui concerne le signe de la grandeur ΔH_{dissol} et par voie de conséquence le caractère de l'influence exercée par la température sur la solubilité). Pour les autres concentrations $\Delta H_{rés}$ doit traduire l'éloignement des ions jusqu'à la distance moyenne qui les sépare au sein de la solution, alors que ΔH_{solv} doit tenir compte de la formation des couples ioniques ainsi que des molécules non dissociées, des produits nouveaux résultant de leur interaction avec le solvant, etc.

Les chaleurs de dissolution des électrolytes dans les liquides organiques sont plus exothermiques que dans l'eau. En outre, l'exothermicité de ΔH_{dissol} tombe dans les solutions non aqueuses avec l'augmentation de température ; par contre, dans les solutions aqueuses on observe un phénomène inverse : le chauffage rend les valeurs de ΔH_{dissol} plus négatives.

L'équation

$$\Delta S_{dissol} = \Delta S_{rés} + \Delta S_{solv}, \qquad (IV.27)$$

analogue à (IV.26), est également valable pour l'entropie de dissolution.

S'il s'agit de trouver les chaleurs d'hydratation des ions individuels, il faut diviser

$$\Delta H_{solv} = (\Delta H_{solv})_{C^+} + (\Delta H_{solv})_{A^-} \qquad (IV.28)$$

en composantes pour les cations et les anions. A cet effet, il est indispensable de savoir une chaleur d'hydratation, ne serait-ce que pour

un ion. On peut résoudre ce problème en posant que les chaleurs d'hydratation des ions césium et iode isoélectroniques sont égales. En divisant la valeur globale de la chaleur d'hydratation de CsI^-, on en détermine les valeurs pour les ions Cs^+ et I^-, lesquelles sont ensuite utilisées pour calculer les chaleurs d'hydratation ioniques des autres ions. Les valeurs ainsi calculées des chaleurs d'hydratation des ions individuels sont voisines des effets thermiques des réactions chimiques (voir p. 183). C'est ainsi que $\Delta H_{Cl^-} = -84$ kcal/ion-g, $\Delta H_{Na^+} = -101$ kcal/ion-g, $\Delta H_{S^{2-}} = -320$ kcal/ion-g, $\Delta H_{Ca^{2+}} =$ $= -386$ kcal/ion-g. Dès que l'on sait les chaleurs d'hydratation des

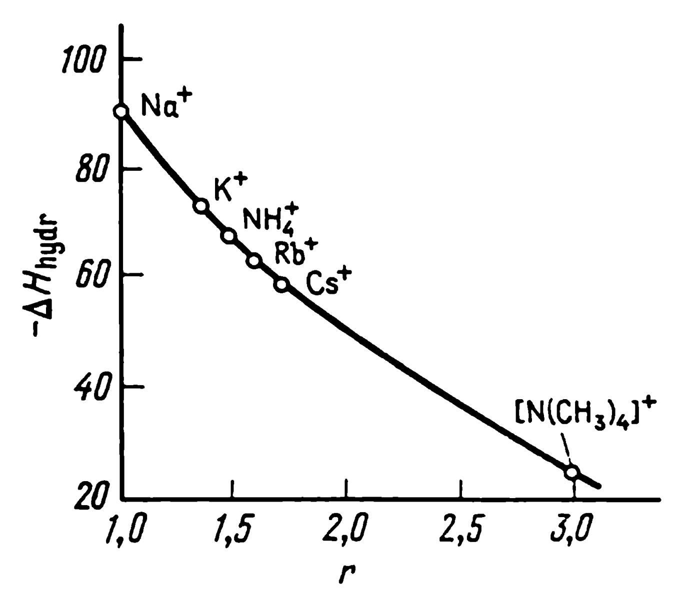


Fig. 68. Relation entre la chaleur d'hydratation ΔH_{hydr} (kcal/ion-g) de certains cations monovalents et leur rayon r (Å) à $t = 25$ °C

ions individuels et les énergies des réseaux cristallins des électrolytes, on est en mesure d'effectuer le calcul des chaleurs de dissolution et, inversement, en partant des chaleurs de dissolution et des chaleurs d'hydratation des ions, il est possible de déterminer l'énergie des réseaux cristallins (voir fig. 10).

Les recherches sur les chaleurs d'hydratation ioniques ont montré que leurs valeurs dépendent des rayons des ions (fig. 68). La chaleur d'hydratation diminue avec l'accroissement des rayons; le nombre de molécules de solvant liées à l'ion décroît lui aussi. C'est ce qui explique le décroissement de la conductibilité électrique que l'on observe dans les solutions quand on va de Cs^+ à Li^+ et, au contraire, l'augmentation de celle-ci dans cette même série s'il s'agit des sels desdits éléments en fusion où la solvatation est inexistante.

Les chaleurs d'hydratation des ions augmentent à peu près proportionnellement au carré de la charge. Les entropies d'hydratation varient elles aussi à peu près de la même façon; ainsi, pour E^+ et

E^{2+} ces dernières sont égales à ~ -15 et -55 UE respectivement. Il ressort de ces données que s'il s'agit des cations à faible charge et compte tenu d'ailleurs de ce que les températures sont, en règle générale. peu élevées, il est permis de négliger les valeurs de $T\Delta S_{\text{dissol}}$.

L'intensité de l'interaction du solvant avec l'ion est fonction de toute une gamme de facteurs dont on notera en particulier le potentiel d'ionisation I des atomes générateurs d'ions. Aussi les chaleurs de solvatation comme les entropies de solvatation sont-elles en rapport avec I. Dans les solutions des ions à plusieurs charges la structure ordonnée du solvant devient marquée à tel point qu'ils acquièrent des propriétés caractéristiques des cristallosolvates. Par contre, les ions doués d'une faculté de désordonner la structure (K^+, NO_3^-, etc.) exercent une influence désorganisante en desserrant l'entourage immédiat des ions dans les solvates. Dans ce dernier cas, on a généralement $\Delta H > 0$ et $\Delta S > 0$. Il est aussi possible de présager les cas où le transfert de charge à deux sens entre les ions et les molécules de solvant qui les contactent s'effectue de façon à donner lieu à un transfert électronique intégral, c.-à-d. à un processus d'oxydo-réduction provoquant des changements radicaux de la nature de la solution. Ce dernier facteur rend compréhensible l'absence des ions à forte charge dans les solutions aqueuses. Ainsi, la dissolution des sels de Co^{3+} ne conduit pas à Co^{3+}(s), car il se produit un processus d'oxydo-réduction avec dégagement d'oxygène.

Si l'on dispose des valeurs de ΔH_{solv} et ΔS_{solv}, il est facile de calculer ΔG_{solv}. Pour ce faire, il est également possible de recourir à l'*équation de Born*:

$$-\Delta G_{\text{solv}} = \frac{N(ze)^2}{2r}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right), \qquad \text{(VI.29)}$$

où ε est la permittivité du solvant. Cette équation fournit un résultat très approximatif (sa déduction fait abstraction du changement de ε autour des ions comme de leur structure). Toutefois, quand il s'agit de gros ions à faibles charges, l'erreur du calcul est assez peu importante. En même temps, (IV.29) traduit la proportionnalité approximative de ΔG_{solv} au carré de la charge des ions (voir plus haut). Il va sans dire que l'équation en question s'accorde qualitativement avec l'expérience: plus grande est ε plus considérable sera ΔG_{solv} et plus facilement se dissoudra le composé ionique.

Les valeurs élevées de ε sont propres aux solvants dont les molécules sont fortement polaires. C'est pourquoi les électrolytes se dissolvent (et se dissocient) facilement dans H_2O ($\varepsilon = 81$), CH_3COOH (57), moins bien dans C_2H_5OH (21), difficilement dans le benzène (2,5) et autres liquides impolaires.

CHAPITRE IV

ÉQUILIBRES IONIQUES EN RÉACTIONS D'ÉCHANGE DANS LES SOLUTIONS D'ÉLECTROLYTES

Ainsi qu'il a été signalé plus haut, la dissociation électrolytique est un processus réversible. Aussi les lois générales de l'équilibre sont-elles valables pour la dissociation des solutés en ions. C'est ainsi que pour le processus

$$C_nA_m \rightleftharpoons nC^+ + mA^-$$

la valeur de la constante d'équilibre est liée par l'égalité (II.20) aux variations standard de l'énergie de Gibbs, de l'enthalpie et de l'entropie, variations survenant au cours de la réaction, de sorte que l'équation exprimant la constante d'équilibre s'écrira :

$$K = \frac{[C^+]^n [A^-]^m}{[C_nA_m]}. \qquad (IV.30)$$

On trouve la concentration ionique en multipliant la concentration molaire de l'électrolyte par le degré de dissociation α et par le nombre n qui montre combien d'ions d'une espèce donnée résultent de la dégradation d'une molécule.

La loi d'action de masse, mise sous la forme de (IV.30), n'est valable que pour les électrolytes faibles dans leurs solutions diluées. Lorsqu'on veut l'étendre aux solutions concentrées et à celles d'électrolytes fortes, il est nécessaire de faire entrer en ligne de compte les coefficients de correction (voir p. 192 et suiv.).

Dans ce qui suit, nous insisterons principalement sur l'extension des équations (II.20) et (IV.30) à divers types d'équilibres ioniques comme la dissociation des électrolytes faibles (y compris l'eau et les sels difficilement solubles, les ions complexes) et l'hydrolyse. Dans tous les cas on entendra par là, sauf indication spéciale, que la constante d'équilibre se rapporte à 25 °C.

1. Equilibre dans les solutions d'électrolytes faibles

En cas de dissolution d'un électrolyte binaire faible CA, on voit s'établir en solution un équilibre

$$CA \rightleftharpoons C^+ + A^-.$$

Si l'on étend à cet équilibre la loi d'action de masse, on pourra écrire :

$$K = \frac{[C^+][A^-]}{[CA]}. \qquad (IV.31)$$

Si l'on a dissous 1 mole d'électrolyte dont le degré de dissociation électrolytique est égal à α, on a

$$[CA]=\frac{1-\alpha}{V}, \quad [C^+]=\frac{\alpha}{V} \text{ et } [A^-]=\frac{\alpha}{V},$$

où V est le volume de la solution. En substituant ces grandeurs dans l'équations (IV.31), on obtient

$$K=\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}=\frac{\alpha^2}{1-\alpha}c, \tag{IV.32}$$

où c est la concentration molaire. Cette équation s'appelle *loi de dilution* (Ostwald, 1888). Elle traduit non point la variation de K en fonction de c (pour un électrolyte donné et pour une température constante K = const), mais la dépendance de α vis-à-vis de c.

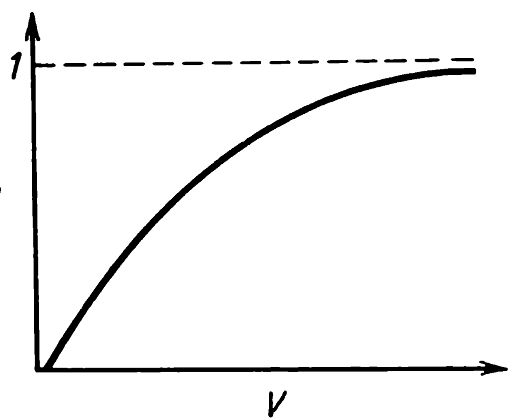


Fig. 69. Variation du degré de dissociation électrolytique α avec la dilution V (schéma)

Plus grande est K, plus forte est la dissociation de l'électrolyte. Ainsi, l'accroissement de K dans une série d'acides $CH_3COOH—CH_2ClCOOH—$ $—CHCl_2COOH—CCl_3COOH$, dû à la répulsion des électrons par la liaison OH à cause de la présence de l'atome de chlore électronégatif, traduit également la croissance de α dans cette série.

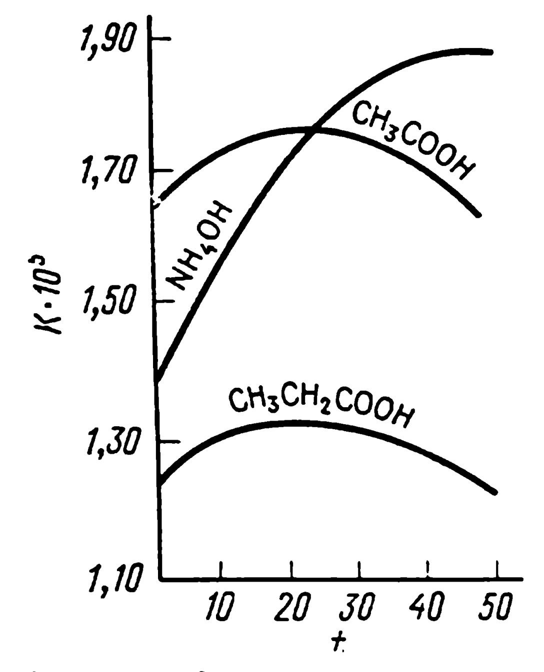


Fig. 70. Relation entre la constante de dissociation K de certains électrolytes faibles dans les solutions aqueuses et la température t (°C)

Conformément à (IV.32), le degré de dissociation électrolytique d'un électrolyte faible croît avec la dilution de la solution. Ainsi, dans une solution contenant 1 mole de CH_3COOH dans 1 l de H_2O, $\alpha = 0{,}0038$ (0,38 %); elle s'élève à 0,041 (4,1 %) en cas de dilution de cent fois et atteint 0,306 (30,6 %) en cas de dilution de dix mille fois.

Cette dépendance est représentée schématiquement par la figure 69. En cas d'une dilution très forte α atteint sa limite. La figure 69 est naturellement similaire à la figure 64. On met parfois l'équation (IV.32) sous une autre forme. En substituant dans cette équation la

valeur de α tirée de l'équation (IV.24), on obtient

$$K = \frac{\lambda^2}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda) V}. \qquad \text{(IV.33)}$$

Cette dernière équation permet de calculer la constante de dissociation électrolytique en partant des mesures de la conductibilité électrique.

La constante de dissociation électrolytique K est une grandeur caractéristique d'un électrolyte et d'un solvant donnés et ne dépend que de la température. L'élévation de température exerce des effets différents sur K (fig. 70). Pour bien des corps K passe par un maximum. Selon le principe de Le Chatelier, ce phénomène s'explique par le changement de signe chez ΔH_{dissol}, résultant de l'influence différente qu'exerce la température sur la dissociation électrolytique des molécules et sur l'hydratation des ions.

2. Solutions d'électrolytes forts

Strictement parlant, la loi d'action de masse n'est valable que pour les gaz parfaits et les solutions idéales, étant donné que la déduction de cette loi fait abstraction des champs de force des particules. La pratique montre qu'elle peut également s'étendre aux solutions diluées d'électrolytes faibles et de non-électrolytes. Ainsi, la constante de dissociation électrolytique de l'acide acétique reste inchangée avec la variation de concentration. Mais, qu'il s'agisse des solutions très étendues d'électrolytes forts, l'équation (IV.30) est inapplicable, en dépit de l'équation (II.20)

$$K = f(c).$$

On peut supposer que les électrolytes forts solubilisés se dissocient intégralement en ions. Les analyses spectrales et optiques confirment l'inexistence de molécules neutres dans les solutions d'électrolytes forts, tandis que dans les solutions d'électrolytes faibles des molécules non dissociées ont été mises en évidence. Or, on devrait alors escompter que, pour une solution de NaCl, $i = 2$. Pourtant, il n'en est pas ainsi. La valeur de i ne s'approche de deux que dans les solutions extrêmement diluées de chlorure de sodium.

La conductibilité électrique équivalente des solutions d'électrolytes forts ne reste pas inchangée avec la variation de concentration, résultat auquel on pourrait s'attendre en cas de dissociation intégrale, mais augmente avec l'accroissement du degré de dilution. Si les phénomènes de ce genre, tant qu'il s'agit des solutions d'électrolytes faibles, se prêtent aisément à l'explication qui fait appel à la notion de degré de dissociation, de nombreux faits ayant trait aux solutions d'électrolytes forts ne sont pas encore élucidés. On ne saurait donc nier qu'il y a une dissociation complète d'un électrolyte

fort en ions dans les solutions, mais, en même temps, il est difficile, en partant de ce fait, d'interpréter quelques-unes de leurs propriétés. Une certaine ressemblance que manifestent les propriétés des solutions d'électrolytes forts à l'égard de celles des solutions d'électrolytes faibles tient vraisemblablement à ce qui suit. Les ions d'un électrolyte fort interagissent en solution les uns avec les autres à la faveur des forces électrostatiques considérables qui s'exercent entre eux. Cette interaction s'accentue avec l'accroissement de la concentration, c.-à-d. avec la diminution de la distance entre les ions. Chaque ion présent dans la solution se trouve alors entouré, dans son voisinage immédiat, d'ions portant une charge de signe contraire, alors que les ions du même signe sont disposés plus loin. Chaque ion se trouve ainsi au milieu d'un cortège d'autres ions. On voit apparaître dans le système des conditions favorisant une distribution régulière des ions, rappelant leur position dans les cristaux mais caractérisée par des distances plus grandes qui séparent les ions. En plus, les ions se solvatent, ce qui retentit aussi sur leurs propriétés comme sur celles du solvant.

Une telle interaction des ions entre eux et avec le solvant a des répercussions sur la vitesse de leur migration sous l'effet d'un champ électrique, d'où l'abaissement de la conductibilité électrique à mesure de l'accroissement de la concentration.

Outre les phénomènes décrits, dans les solutions d'électrolytes forts aux concentrations augmentées il peut se produire une *association d'ions*. Ainsi, dans les solutions aqueuses on a mis en évidence la formation des ions $BaCl^+$, $AgCl_2^-$, $LiCl_2^-$, parmi d'autres. La dilution provoque la dissociation de ces entités. C'est pourquoi l'augmentation de la concentration des électrolytes forts, même en cas de leur dissociation complète, apporte des modifications aux propriétés de la solution, en sorte que tout se passe comme s'il y avait diminution du degré de dissociation de l'électrolyte. Il va de soi que ces modifications ne tiennent pas à la variation du degré de dissociation vrai, comme c'est le cas des électrolytes faibles, mais qu'elles sont dues à la manifestation du degré de dissociation apparent. Ce dernier, à son tour, n'est nullement traduit par la concentration de la solution, ce qui rend la loi d'action de masse inapplicable au cas où l'on substitue dans la formule qui la traduit les concentrations vraies des solutions d'électrolytes.

Une issue formelle de cette situation a été proposée par le savant américain Lewis (1907). Il a introduit la notion de concentration apparente à laquelle il a réservé l'appellation d'activité (a). *L'activité est donc la grandeur dont la substitution aux concentrations dans l'équation traduisant la loi d'action de masse rend cette loi valable (pour tous les électrolytes et non-électrolytes) à toute concentration.* Elle représente la concentration active d'un corps et, sans en traduire une caractéristique réelle quelconque, elle exprime globale-

ment les phénomènes les plus variés pouvant intervenir en solution. Aussi la mise en usage de l'activité ne permet-elle pas d'élucider le mécanisme des phénomènes d'interaction entre les ions et le solvant. Ce n'est qu'un moyen très pratique pour se faire une idée des propriétés de n'importe quelles solutions. L'activité est liée à la concentration par l'équation

$$a = \gamma c, \qquad \text{(IV.34)}$$

où γ est le *coefficient d'activité.* Ce dernier traduit la différence que manifestent les propriétés des solutions d'électrolytes forts et des solutions réelles en général, par rapport aux solutions idéales.

Pour les solutions ayant une dilution limite, où les forces d'interaction des ions sont inexistantes à cause de leur éloignement extrême des autres, $a = c$, c.-à-d. que $\gamma = 1$. La grandeur γ est souvent considérée comme le degré de dissociation « apparent » des électrolytes forts. L'activité des ions, de même que la concentration, s'exprime en ion-g/l et représente pour ainsi dire leur concentration effective.

L'activité et le coefficient d'activité peuvent être déterminés en partant des données expérimentales (d'après l'élévation des températures d'ébullition et l'abaissement des températures de solidification des solutions, ainsi que d'après la pression qu'exerce la vapeur sur la solution et par d'autres méthodes).

3. Dissociation des acides, des bases et des sels dans l'eau

Les acides se dissocient dans l'eau pour donner des ions hydrogène (hydroxonium) et un anion *. Dans le *Tableau 14* sont présentées les valeurs des constantes de dissociation dans l'eau pour quelques-uns des électrolytes.

Le nombre maximal d'ions hydrogène formés à partir d'une molécule d'un acide quelconque varie selon que cet acide est monoacide, diacide, triacide, etc. Suivant la dilution et autres conditions, les polyacides peuvent se dissocier graduellement, en perdant successivement un ion hydrogène après l'autre. Ainsi, pour l'acide orthophosphorique les constantes de dissociation des stades successifs, à 25 °C, sont égales à

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}11 \cdot 10^{-3},$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 1{,}9 \cdot 10^{-6},$$

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 3{,}5 \cdot 10^{-13}.$$

* On peut trouver au *Chapitre V* une définition plus généralisée des notions « acide » et « base ».

Il en est de même pour les autres polyacides: le premier ion hydrogène se détache de la molécule plus facilement et ceux qui le suivent, plus difficilement, car la charge négative du radical acide va en augmentant. Aussi ne trouve-t-on généralement que très peu d'ions PO_4^{3-} dans la solution d'acide phosphorique.

Tableau 14

Constantes d'ionisation *K* de quelques corps et ions dans l'eau à $t = 25$ °C

Formule	*K*	Formule	*K*
CH_3COOH	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	H_2CO_3	$3{,}6 \cdot 10^{-7}$
HCN	$4{,}9 \cdot 10^{-10}$	H_2O_2	$2{,}4 \cdot 10^{-12}$
HCO_3^-	$4{,}7 \cdot 10^{-11}$	$H_2PO_4^-$	$1{,}9 \cdot 10^{-6}$
HF	$6{,}8 \cdot 10^{-14}$	H_2S	$1{,}1 \cdot 10^{-7}$
HPO_4^{2-}	$3{,}5 \cdot 10^{-13}$	H_2SO_3	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$
HS^-	$1{,}3 \cdot 10^{-13}$	H_3PO_4	$7{,}11 \cdot 10^{-3}$
HSO_4^-	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	NH_4OH	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$

L'aptitude des polyacides à une dissociation graduelle explique leur tendance à la formation de sels acides.

Ainsi que nous avons déjà signalé, la constante de dissociation, à l'opposé du degré de dissociation, reste inchangée avec la dilution de la solution. Pour cette raison, elle est une caractéristique importante d'un électrolyte faible.

Si la force des acides H_nE exempts d'oxygène est influencée par la nature de E, la force des acides oxygénés $E^{2m+n}\ O_m(OH)_n$ dépend aussi bien de la nature de E que des valeurs de *m* et *n*. Il est vrai que l'atome d'oxygène, doué d'une forte électronégativité, attire les électrons assurant les liaisons O—H ; aussi l'influence de *n* est-elle assez négligeable. On peut juger de ce qui précède d'après les valeurs de la première constante de dissociation des acides oxygénés dans les solutions aqueuses: $Cl(OH)$, $B(OH)_3$, $Si(OH)_4$, $Te(OH)_6$ ($m = 0$) sont des acides faibles (pour eux $K_1 < 10^{-8}$); $NO(OH)$, $SO(OH)_2$, $IO(OH)_5$ ($m = 1$) sont notablemen tplus forts (pour eux $K_1 = 10^{-5}$ à 10^{-2}); $NO_2(OH)$, $SO_2(OH)_2$ ($m = 2$) sont des acides forts.

Tout comme les polyacides, les bases contenant des cations à plusieurs charges peuvent se dissocier graduellement. En voici un exemple:

$$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + OH^-$$
$$Fe(OH)_2^+ \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + OH^-$$
$$Fe(OH)^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + OH^-$$

C'est ce qui explique la capacité des bases formées par les métaux polyvalents de donner des sels basiques tels que $Fe(OH)Cl_2$, $Cu_2(OH)_2CO_3$, etc.

Bien des hydroxydes de métaux peuvent se dissocier dans les solutions aqueuses tant selon le modèle des acides que des bases. L'hydroxyde de zinc peut servir d'exemple. Son comportement se présente schématiquement comme suit :

$$[Zn(H_2O)_4]^{2+} \underset{H_3O^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} Zn(OH)_2(H_2O)_2 \underset{H_3O^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} [Zn(OH)_4]^{2-}$$

Il en résulte qu'en milieu acide l'équilibre se déplace vers la gauche, en milieu basique, vers la droite. Ce phénomène s'accorde avec la loi d'action de masse. Les deux processus aboutissent à la formation d'un électrolyte très faible qu'est H_2O.

Les composés qui, suivant les conditions, manifestent tantôt des propriétés acides, tantôt des propriétés basiques s'appellent *composés amphotères* ou *ampholytes*. Parmi les électrolytes amphotères on notera $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Be(OH)_2$, $Ga(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Ge(OH)_2$, $Sn(OH)_4$, $Pb(OH)_2$ et beaucoup d'autres. Le caractère amphotère se manifeste également chez les composés renfermant de gros atomes de métalloïdes, comme c'est le cas de HOI. Quand l'acide borique H_3BO_3 réagit avec un acide plus fort qu'est l'acide phosphorique H_3PO_4, pour donner un sel BPO_4, il manifeste par là ses propriétés basiques.

Le nom de sels est réservé aux électrolytes dont la dissociation électrolytique fournit des cations de métaux ou de groupes complexes, d'une part, et des anions constitués d'un ou plusieurs atomes, d'autre part. Les sels peuvent être neutres $[Ca_3(PO_4)_2]$, acides $(CaHPO_4)$, basiques $[Ca(OH)Cl]$, mixtes $[CaCl(OCl)$, complexes $[K_4Fe(CN)_6]$, doubles $(KMgF_3)$. On réserve l'appellation de *sels doubles* à ceux des sels complexes qui, en solution, se dissocient quasi intégralement en ions des sels à partir desquels ils se sont formés.

Les sels acides se dissocient graduellement, en perdant facilement d'abord les ions métaux puis les ions hydrogène. En voici un exemple :

$$NaH_2PO_4 \rightleftarrows Na^+ + H_2PO_4^-$$
$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$$

et

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$$

Dans les deux derniers stades l'équilibre est déplacé vers la gauche ; aussi les ions H^+ sont-ils très peu nombreux en solution.

Les sels basiques se dissocient graduellement eux aussi, en perdant facilement le radical acide puis l'ion hydroxyde OH^-. Tout se passe comme suit :

$$Fe(OH)_2Cl \rightleftarrows Fe(OH)_2^+ + Cl^-$$
$$Fe(OH)_2^+ \rightleftarrows Fe(OH)^{2+} + OH^-$$

et

$$Fe(OH)^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + OH^-$$

C'est pourquoi après la dissolution d'un sel basique le milieu n'a qu'une réaction très faiblement alcaline.

Quelques-uns des sels hydroxo perdent facilement de l'eau pour se convertir en sels oxo. En voici un exemple :

$$Sb(OH)_2Cl = SbOCl + H_2O$$

Les sels oxo donnent par dissociation un cation oxonium et, comme anion, un radical acide. Dans l'exemple en question le phénomène s'écrira

$$SbOCl \rightleftharpoons (SbO)^+ + Cl^-$$

(voir p. p. 215 à 217).

4. Influence des ions d'une même espèce ionique sur la dissociation des électrolytes faibles

Nous avons montré (p. 190) que l'état d'équilibre dynamique qui s'établit au cours de la dissociation électrolytique d'un électrolyte faible est influencé par le degré de dilution de la solution. Il est également possible de déplacer l'équilibre en variant la concentration de l'un des ions présents dans la solution. C'est ainsi que pour la solution d'acide acétique on a

$$CH_2COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

et, conformément à l'équation

$$K = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \qquad (IV.35)$$

l'addition d'un sel facilement dissociable de cet acide (tel que CH_3COONa) augmentera la concentration en ions CH_3COO^-, ce qui aura pour effet un déplacement considérable de l'équilibre vers la gauche et un décroissement de l'acidité du milieu.

La concentration en ions OH^- diminue de la même manière quand on ajoute à une solution aqueuse d'ammoniaque un sel d'ammonium quelconque. On constate donc que l'introduction dans une solution d'électrolyte faible des ions de la même espèce diminue la dissociation de cet électrolyte.

5. Dissociation de l'eau

La loi d'action de masse est également valable pour l'eau. Si l'on en juge d'après sa conductibilité électrique, elle se dissocie tout de même, quoique très peu, en ions :

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Pour des raisons de facilité de la notation, adoptons la convention d'écrire au lieu de l'ion hydroxonium l'ion non hydraté H^+, comme nous l'avons fait jusqu'ici, d'autant plus que cette substitution n'aura aucune répercussion sur les conclusions *. On a donc

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Il s'ensuit que l'eau est l'électrolyte amphotère le plus typique, c.-à-d. qu'elle est au même point susceptible de faire office d'acide que de base.

Pour la dissociation de l'eau en ions $\Delta H^\circ_{298} = 13{,}335$ kcal/mole et $\Delta S^\circ_{298} = -19{,}35$ UE (p. 183). On peut alors écrire, conformément à l'équation (II.20):

$$-4{,}576 \cdot 298{,}2 \cdot \lg K = 13\,335 + 19{,}35 \cdot 298{,}2,$$

d'où l'on tire

$$K = \frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]} = 10^{-14}.$$

La valeur de cette caractéristique fait ressortir que l'eau est un électrolyte très faible. Le degré de dissociation en étant extrêmement faible, on en déduit que la concentration des molécules dissociées est elle aussi une grandeur négligeable en comparaison de celle des molécules non dissociées. Pour cette raison, on peut considérer cette dernière comme étant une grandeur constante et égale à

$$[H_2O] = \frac{1000}{18{,}016} = 55{,}56 \text{ mole/l.}$$

La substitution de cette valeur dans l'expression pour la constante de dissociation de H_2O donne

$$[H^+]\,[OH^-] = 55{,}56 \cdot 10^{-14} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}.$$

Le produit des concentrations en ions hydrogène et hydroxyde, qui est une grandeur constante à une température donnée, s'appelle *produit ionique de l'eau* (K_e). On a donc, pour 25 °C,

$$K_e \cong 10^{-14}.$$

Il en ressort que toute augmentation de la concentration en ions hydrogène provoque un décroissement correspondant de la concentration en ions hydroxyde, et *vice versa*. L'équilibre entre les ions H^+ et OH^- n'existe pas que dans l'eau, il intervient aussi dans toutes les solutions aqueuses. C'est pourquoi la relation signalée est de nature à traduire l'acidité et la basicité de différents milieux.

---

* Cette substitution est purement conventionnelle, car il ne peut y avoir de protons dans l'eau (les calculs montrent que l'existence d'un proton requiert un volume de 10^{76} l), voir p. 182.

Pour le processus

$$H^+(s) + OH^-(s) = H_2O(l)$$

$\Delta H^\circ_{298} = -13{,}335$ kcal/mole, c.-à-d. que la dissociation de l'eau implique une forte absorption d'énergie. On en déduit, conformément au principe de Le Chatelier, que la température exercera une influence considérable sur K_e (fig. 71).

Etant donné que $K_e \neq 0$, il ne peut y avoir de solution aqueuse, dans laquelle la grandeur $[H^+]$ ou $[OH^-]$ serait nulle. Par conséquent, dans toute solution aqueuse les ions $[H^+]$ et $[OH^-]$ sont toujours présents concomitamment. Pour un milieu neutre

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ ion-g/l.}$$

En milieu acide $[H^+] > 10^{-7}$ et $[OH^-] < 10^{-7}$; en milieu basique, au contraire, $[H^+] < 10^{-7}$ et $[OH^-] > 10^{-7}$. On peut se servir de n'importe quelle de ces grandeurs, étant donné que

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \text{ et } [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}.$$

On traduit généralement l'acidité et la basicité du milieu par la concentration en ions hydrogène.

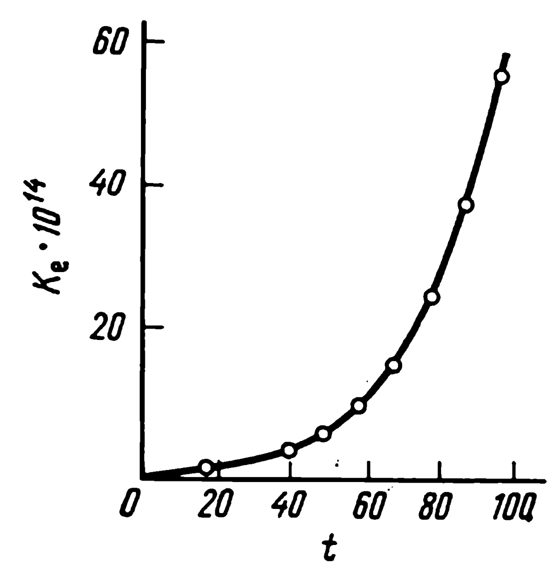


Fig. 71. Relation entre la constante de dissociation de l'eau K_e et la température t (° C)

Strictement parlant, la constance du produit ionique de l'eau n'est valable que si les concentrations vraies des ions sont remplacées par leurs activités, ce qui est particulièrement important quand il s'agit des solutions aqueuses d'acides forts et de bases fortes, car en cas de faibles $[H^+]$ et $[OH^-]$ les valeurs de la concentration et de l'activité sont pratiquement égales.

Pour simplifier la notation, lors de l'estimation de l'acidité et de la basicité du milieu, on fait usage de l'indice de Sørensen ou pH, au lieu de la concentration en ions hydrogène; cet indice est égal au logarithme décimal négatif de la concentration en ions hydrogène:

$$pH = -\lg [H^+]. \qquad \text{(IV.36)}$$

Si, par exemple, $[H^+] = 10^{-5}$, $pH = -\lg 10^{-5} = 5$. En milieu neutre, où $[H^+] = 10^{-7}$, $pH = 7$; en milieu acide, où $[H^+] > 10^{-7}$, $pH < 7$; en milieu basique, où $[H^+] < 10^{-7}$, $pH > 7$. Plus haute est la concentration en ions hydrogène, moins élevé est le pH. A titre d'exemple, calculons le pH de la solution dans laquelle $[H^+] =$

$= 2 \cdot 10^{-7}$. Conformément à (IV.36), nous obtenons $pH = -\lg 2 + 7 = 6{,}7$. L'indice de Sørensen peut être supérieur à 14 comme il peut avoir des valeurs négatives (dans un milieu très acide).

Le pH est mesuré par diverses méthodes. Une détermination assez grossière mais rapide peut être opérée au moyen de réactifs spéciaux dits *indicateurs* dont la coloration varie suivant la concentration en ions hydrogène. Les propriétés de quelques-uns des indicateurs sont présentées dans le *Tableau 15*.

Tableau 15

Propriétés de quelques-uns des indicateurs

Indicateur	Intervalle du pH correspondant à la zone de virage	Coloration	
		en milieu acide	en milieu basique
Violet de méthyle	0 à 3	Jaune verdâtre	Violet bleuâtre
Orangé de méthyle	3,1 à 4,4	Rouge	Jaune
Tournesol	5 à 8	Rouge	Bleu
Phénolphtaléine	8,3 à 10,0	Incolore	Rouge
Indigocarmine	12 à 14	Bleu	Jaune

Dans la zone de virage, le passage des colorations d'un indicateur, de l'une à l'autre, se fait progressivement. Aussi les indicateurs variés permettent-ils de situer la valeur du pH. Si, par exemple, la solution à analyser rougit en présence de tournesol et jaunit sous l'effet de l'orangé de méthyle, son pH sera compris entre 4,4 et 5,0 (*Tableau 15*). En ajoutant ultérieurement un de ces indicateurs à des quantités égales de la solution à essayer et d'une solution étalon dont la concentration en ions hydrogène est connue, on sera en mesure de situer le pH par comparaison des colorations, et cela avec une précision généralement suffisante (c'est ce qu'on appelle *méthode colorométrique*).

6. Solutions tampons

L'obtention des solutions très diluées d'acides ou de bases, présentant un pH constant, par dilution des acides forts ou des bases fortes, s'avère impossible, car CO_2 présent en faible proportion dans l'air, les alcalis extraits du verre ou les souillures contenues dans l'eau distillée risquent d'altérer notablement la réaction de ces solutions. Néanmoins, dans la pratique des laboratoires on se trouve souvent dans l'obligation de disposer d'une solution ayant un pH bien déterminé et invariable. Les solutions de ce genre sont préparées en mélangeant les acides faibles ou les bases faibles avec leurs sels.

Considérons à titre d'exemple une solution contenant de l'acide acétique et de l'acétate de sodium. Il ressort de l'équation (IV.35)

que

$$[H^+] = K\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}. \qquad (IV.37)$$

Lorsqu'on introduit dans la solution un composé facilement dissociable qu'est l'acétate de sodium, la dissociation de l'acide se trouve inhibée, la conséquence en étant que la concentration des molécules non dissociées de CH_3COOH devient presque égale à la concentration totale de l'acide, alors que la concentration en CH_3COO^- atteint, à peu de chose près, la concentration totale du sel. L'expression (IV.37) pourra alors s'écrire

$$[H^+] = K'\frac{[acide]}{[sel]}. \qquad (IV.38)$$

K étant une constante, la concentration d'une telle solution en ions hydrogène sera déterminée par le rapport de la concentration de l'acide à celle du sel. La dilution de cette solution ne changera pratiquement pas son *p*H. Même l'addition d'une certaine quantité d'un acide fort n'aura pas de répercussions appréciables sur le *p*H d'une telle solution, car les ions H^+ ainsi introduits se combineront aux anions en excès pour donner des molécules indissociables de l'acide faible. L'addition d'alcali n'aura, elle non plus, presque aucun retentissement sur le *p*H. Les solutions d'un acide faible et de son sel (ou d'une base faible et de son sel), dont la concentration en ions hydrogène reste pratiquement inchangée en cas d'addition à ces solutions d'un acide fort ou d'une base forte, s'appellent *solutions tampons*. Elles jouent un grand rôle dans la régulation des processus vitaux dans les organismes des animaux et des plantes.

Il est facile d'arriver à des conclusions analogues si l'on considère une solution contenant une base faible et son sel.

7. Produit de solubilité

Etendons la loi d'action de masse à un système en équilibre, constitué de cristaux d'un corps difficilement soluble et de ses ions dans une solution saturée (fig. 72):

$$C_nA_m \rightleftarrows nC^+ + mA^-.$$

A l'équilibre établi, on voit passer dans la solution, par unité de temps, autant d'ions que l'on en voit retourner au précipité (en raison de la solubilité négligeable, nous adoptons que $\alpha = 1$ *).

* La dissociation complète d'un corps difficilement soluble découle de l'équation (IV.32), étant donné que c est très petite et K, relativement élevée.

Vu ce qui a été exposé à la page 194, on a pour ce système

$$K = \frac{a^n_{C^+} a^m_{A^-}}{a_{C_n A_m}}.$$

Pour un électrolyte difficilement soluble, l'activité des ions est égale à leur concentration, la solution obtenue étant très diluée. Il s'ensuit que cette équation peut être remplacée par (IV.31); or, le dénominateur du second membre de cette dernière est une constante. De ce fait,

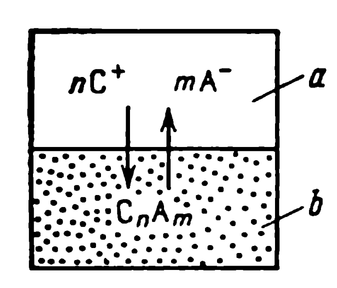


Fig. 72. Equilibre dans un système précipité-solution (schéma):
a — solution saturée; *b* — précipité

$$[C^+]^n[A^-]^m = K[C_nA_m] = \text{const.}$$

Par conséquent, *dans la solution saturée d'un électrolyte difficilement soluble le produit des concentrations de ses ions, élevées aux puissances équivalentes aux coefficients stœchiométriques, est une grandeur constante à une température donnée.* Il s'appelle *produit de solubilité*

$$PS = [C^+]^n[A^-]^m. \qquad (IV.39)$$

Pour le calcul du PS on peut se servir de l'équation (II.20). Montrons cela en prenant comme exemple Ag_2CO_3:

$$Ag_2CO_3(cr) + aq = 2Ag^+ (s) + (CO_3^{2-}) (s)$$

Les *Tableaux 1* et *4* donnent $\Delta H^\circ_{298} = 9{,}58$ kcal/mole; il ressort du *Tableau 6* que $\Delta S^\circ_{298} = -19{,}0$ UE. On a donc

$$-RT \ln c^2_{Ag^+} + c_{CO_3^{2-}} = \Delta G^\circ_T = 9580 + 19{,}0T \text{ (cal/mole)},$$

d'où l'on tire, pour 25 °C,

$$K_c = PS = 6{,}71 \cdot 10^{-12}.$$

Plus faible est le PS, plus difficile est le passage du corps dans la solution, ce qui est en accord avec l'équation (II.20).

Les produits de solubilité de certains sels sont présentés dans le *Tableau 16*.

Même de ces données fragmentaires on peut tirer un certain nombre de conclusions, en particulier sur le décroissement de la solubilité dans les séries AgCl—AgBr—AgI, $CaSO_4$—$SrSO_4$—$BaSO_4$, ZnS—CdS—HgS, CuS—Cu_2S, sur la similitude que manifestent les propriétés des composés de cobalt et de nickel d'un même type, sur la solubilité infinitésimale de HgS, etc.

C'est ainsi que le décroissement de la solubilité dans la série ZnS—CdS—HgS s'accorde avec le fait que dans les réactions

$$ES (cr) + 2HCl (s) = ECl_2 (s) + H_2S (g)$$

Tableau 16

Produit de solubilité PS de quelques-uns des corps peu solubles dans l'eau, à $t = 25$ °C

Corps	PS	Corps	PS
AgBr	$5{,}0 \cdot 10^{-13}$	CdS	$7{,}1 \cdot 10^{-28}$
AgCNS	$1{,}16 \cdot 10^{-12}$	CoS	$1{,}9 \cdot 10^{-27}$
AgCl	$1{,}8 \cdot 10^{-10}$	CuS	$3{,}5 \cdot 10^{-42}$
AgI	$8{,}1 \cdot 10^{-17}$	Cu_2S	$2{,}0 \cdot 10^{-47}$
Ag_2S	$4{,}0 \cdot 10^{-52}$	HgS	$3{,}0 \cdot 10^{-54}$
$BaCO_3$	$4{,}9 \cdot 10^{-9}$	$Mg(OH)_2$	$5{,}5 \cdot 10^{-12}$
$BaSO_4$	$1{,}08 \cdot 10^{-10}$	NiS	$1{,}1 \cdot 10^{-27}$
$CaSO_4$	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$	ZnS	$6{,}9 \cdot 10^{-26}$

$\Delta G^{\circ}_{298} = 4{,}71$ (Zn), 9,96 (Cd) et 43,37 (Hg) kcal/mole. La figure 73 brosse un tableau général de la variation de solubilité pour les corps d'un même type.

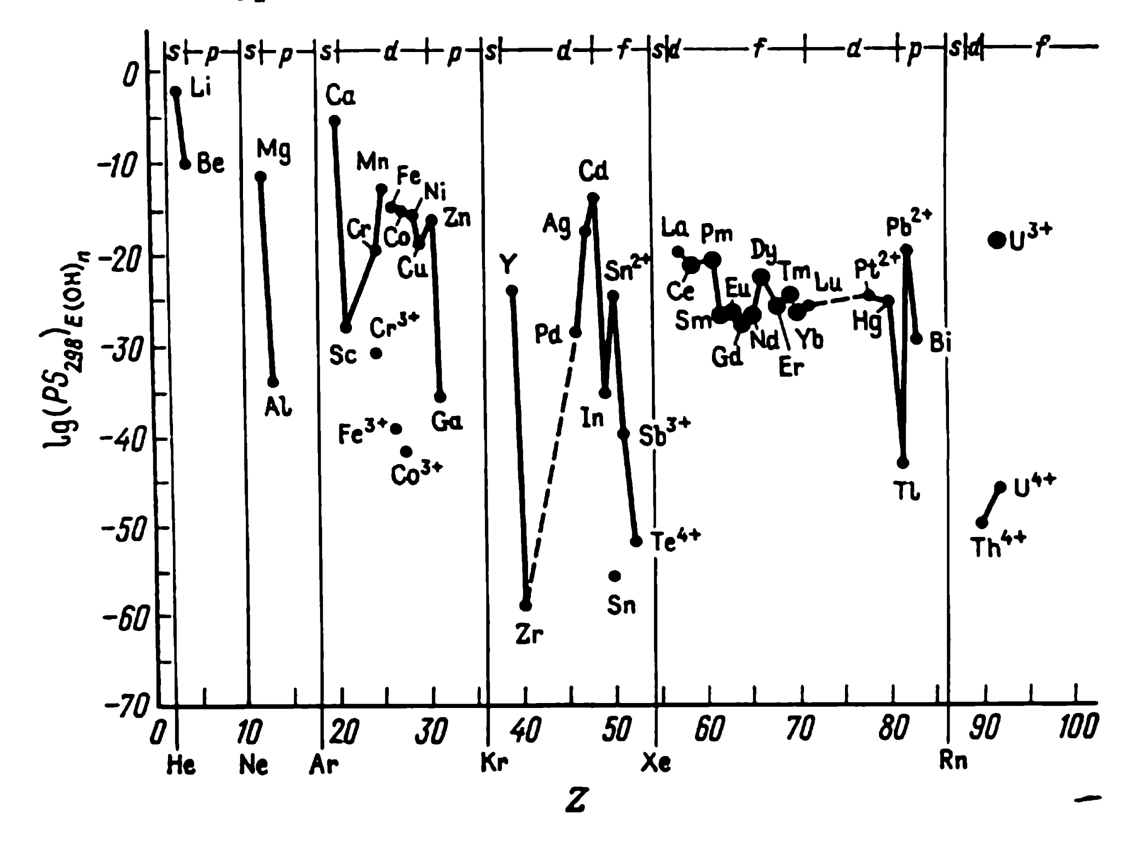


Fig. 73. **Relation entre le produit de solubilité des hydroxydes (à l'échelle logarithmique), à 25 °C, et le numéro atomique de l'élément Z**

Lorsque l'on dispose des valeurs du PS, on est en mesure de calculer la concentration des ions et du sel dans la solution saturée.

C'est ainsi que pour un système

$$AgCNS\ (s) \rightleftharpoons Ag^+\ (s) + CNS^-\ (s)$$

où

$$[Ag^+] = [CNS^-], \quad PS_{AgCNS} = [Ag^+][CNS^-] = 1,16 \cdot 10^{-12}.$$

On en déduit

$$[Ag^+] = [CNS^-] = \sqrt{1,16 \cdot 10^{-12}} = 1,08 \cdot 10^{-6}\ \text{ion·g/l},$$

d'où l'on tire que $[AgCNS] = 1,08 \cdot 10^{-6}$ mole/l.

Dès que l'on connaît le produit de solubilité, on peut présager si le sel considéré donnera, oui ou non, un précipité dans la solution. Ainsi, dans une solution millimolaire de $CaSO_4$ le précipité ne se formera pas, la valeur de $[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 0,001 \cdot 0,001 = 10^{-6}$ étant inférieure au $PS_{CaSO_4} = 63 \cdot 10^{-6}$ (voir *Tableau 16*). On en déduit que cette solution sera insaturée. Aussi le contact de celle-ci avec les cristaux de sel en provoquera-t-il la dissolution. Si, au contraire, $[K^+]^n[A^-]^m > PS$, la solution sera sursaturée et donnera lieu à la formation d'un précipité.

Etant donné que PS = const, l'introduction des ions d'une même espèce déplacera l'équilibre dans le sens de la formation du précipité. Ainsi, quand on ajoute du chlorure de baryum $BaCl_2$, corps facilement soluble, à une solution saturée de $BaSO_4$, la concentration en ions Ba^{2+} se voit augmenter, la conséquence en étant que les ions SO_4^{2-} entrent en combinaison pour donner le précipité (le produit des concentrations des ions Ba^{2+} et SO_4^{2-} doit rester inchangé). Plus grand est le PS, plus facilement parvient-on à dissoudre le précipité. AgI (PS $= 8,1 \cdot 10^{-17}$) est insoluble dans NH_3, mais AgCl (PS $=$ $= 1,8 \cdot 10^{-10}$) s'y dissout. Il en résulte un complexe ammonique (voir le paragraphe suivant).

8. Dissociation des ions complexes

Etendons maintenant la loi d'action de masse à la dissociation des complexes.

Les ions complexes en solution se dissocient toujours dans telle ou telle mesure. Par exemple,

$$[Co(NH_3)_6]^{2+}\ (s) \rightleftharpoons Co^{2+}\ (s) + 6NH_3\ (s).$$

L'équilibre d'un tel processus est d'habitude fortement déplacé vers la gauche. En effet, pour le processus considéré on a

$$K_{tr} = \frac{[Co^{2+}][NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6]^{2+}} = 7,8 \cdot 10^{-6}.$$

C'est pourquoi ici, comme dans les cas de dissociation d'un électrolyte faible (§ 2), de l'eau (§ 6) et d'un corps difficilement soluble

(§ 7), la concentration des ions dans la solution est très faible, d'où la possibilité d'étendre à tous ces phénomènes la loi d'action de masse sous la forme d'expressions similaires simples, comportant les concentrations des particules correspondantes.

La grandeur K_{fr} s'appelle *constante de fragilité* (*d'instabilité*) *. Plus grande est cette dernière, plus facile sera la dégradation de l'ion complexe en parties constituantes et, par voie de conséquence, plus faible est sa stabilité.

Suivant la ténacité de la liaison entre l'ion central et les ligands, les valeurs des constantes de fragilité varient d'un ion à un autre, mais dans la plupart des cas elles sont peu élevées (*Tableau 17*).

Tableau 17

Constantes de fragilité de certains ions complexes aqueux à 25 °C

Formule	K_{fr}	Formule	K_{fr}
$[Ag(CN)_2]^-$	$8\cdot10^{-23}$	$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$	$5,2\cdot10^{-29}$
$[Au(CN)_2]^-$	$5\cdot10^{-39}$	$[FeCNS]^{2+}$	$5\cdot10^{-3}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$1,4\cdot10^{-17}$	$[Ni(en)_3]^{2+}$	$7,8\cdot10^{-20}$
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$7,8\cdot10^{-6}$	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$1,8\cdot10^{-9}$
$[Cu(CN)_2]^-$	$1\cdot10^{-6}$	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$1,3\cdot10^{-17}$
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$4\cdot10^{-42}$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$3,5\cdot10^{-10}$

La forte stabilité du cyanure de nickel en comparaison de son ammoniacate est due à une liaison plus forte entre l'*ion central* (dit aussi *ion nucléaire* ou *agent complexant*) et les ligands, liaison résultant de la mise en jeu des orbitales *d* internes; dans le cas de l'ammoniacate il y a hybridation externe (autant que l'on sache, dans la série des ligands rangés par ordre de décroissement de l'intensité du champ cristallin, CN^- devance NH_3).

En règle génerale, les ions complexes se dissocient graduellement. Par exemple:

$$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}\,(s) \rightleftharpoons [Ag\,(S_2O_3)]^-\,(s) + S_2O_3^{2-}\,(s)$$

$$[Ag(S_2O_3)]^-\,(s) \rightleftharpoons Ag^+\,(s) + S_2O_3^{2-}\,(s).$$

Chaque étape est caractérisée par sa propre constante. En l'occurrence, $(K_{fr})_1 = 2,3\cdot10^{-5}$ et $(K_{fr})_2 = 1,5\cdot10^{-9}$.

En cas d'une dissociation à étapes multiples, on fait souvent usage d'une constante de fragilité globale qui est égale au produit des constantes de fragilité correspondant à toutes les étapes individu-

* L'inverse de la constante de fragilité s'appelle *constante de stabilité du complexe*.

elles de la dissociation :

$$K_{fr} = (K_{fr})_1 \cdot (K_{fr})_2 \ldots$$

On notera d'ailleurs que $(K_{fr})_1 > (K_{fr})_2 > \ldots$

Pour la dissociation de l'ion complexe est valable la règle de déplacement de l'équilibre conduisant à une variation de concentration en ion du même nom (voir § 4). Ainsi, pour la dissociation de l'ion $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ on a

$$K_{fr} = \frac{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2}{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}}.$$

Si l'on augmente la concentration en ions $S_2O_3^{2-}$ (notamment, en ajoutant du thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ à la solution), l'équilibre se déplacera à gauche, car l'accroissement du numérateur de la fraction implique nécessairement celui du dénominateur (condition de la constance de K_{fr}). On en déduit que la concentration de l'ion complexe non dégradé doit elle aussi augmenter. Par contre, l'élimination de l'ion thiosulfate de la solution provoque la décomposition du complexe.

Les composés complexes présentant une forte valeur de la constante de fragilité sont classés parmi les doubles sels (voir p. 196). C'est ainsi que l'alun de potassium et d'aluminium et autres aluns solubilisés se dissocient pratiquement à fond en ions et eau, d'après la réaction

$$K[Al(SO_4)_2] \cdot 12H_2O = K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-} + 12H_2O$$

La loi d'action de masse, sous sa forme classique, n'est pas valable pour ces solutions ni pour celles d'autres électrolytes forts non plus.

La formation d'un composé complexe à partir de corps simples a pour cause une diminution de l'énergie de Gibbs au cours de la complexation. Par conséquent, la constante de fragilité est elle aussi en rapport avec l'énergie de Gibbs, c.-à-d. avec la variation du facteur enthalpique (ΔH) comme du facteur entropique ($T\Delta S$). La quantité de chaleur dégagée lors de la réaction de complexation et la variation d'entropie qui en résulte déterminent la stabilité du composé complexe.

Le facteur enthalpique est tributaire de l'énergie de liaison. Si la liaison entre les ligands et l'atome ou l'ion central est proche de la liaison purement électrostatique, son énergie croît avec l'augmentation de la charge et avec le décroissement des rayons des particules interagissantes. L'accroissement de la stabilité d'un composé complexe présente les mêmes dépendances. C'est ainsi que l'ion Al^{3+} donne un complexe plus stable avec les petits ions F^- qu'avec les gros ions Cl^-: $(K_{fr})_{[AlF_4]^-} < (K_{fr})_{[AlCl_4]^-}$. Le gros ion à charge unique ClO_4^- manifeste une très faible tendance à la complexation avec les métaux.

Si la liaison entre l'atome de métal central et les ligands est covalente par excellence, sa solidité croît avec l'accentuation de l'aptitude du ligand à accepter les électrons cédés par le métal, c.-à-d. qu'elle est plus grande lorsque la liaison s'établit avec les ligands possédant des orbitales *d* libres ou bien avec les ligands capables de perdre des doublets électroniques au profit des orbitales *d* libres des métaux. Ainsi, des complexes stables sont formés par les métaux de transition appartenant aux groupes VII, VIII et I, c.-à-d. par les éléments *d* situés au milieu des grandes périodes, ainsi que par les anions ou les molécules polaires ayant une tendance à la formation de la liaison du type donneur-accepteur. Dans la série

$$[AgF_2]^- — [AgCl_2]^- — [AgBr_2]^- — [AgI_2]^-$$

la stabilité de l'ion complexe se voit augmenter à la faveur de l'accentuation du degré de covalence de la liaison Ag—Hal quand on va de F^- à I^-. Le décroissement de la stabilité du complexe dans la série $[Au(CN)_2]^- — [Ag(CN)_2]^- — [Cu(CN)_2]^-$ est lui aussi facilement explicable (voir *Tableau 17*).

Le facteur entropique, quant à lui, joue également un rôle important dans la stabilité d'un composé complexe. L'accroissement d'entropie favorise le phénomène de complexation, dans lequel un ion positif interagit avec des ligands négatifs pour donner un complexe à charge plus faible. La solution aqueuse peut notamment être le siège d'une réaction

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 2Cl^- = [Cr(H_2O)_4Cl_2]^+ + 2H_2O$$

La solvatation se trouve atténuée avec la diminution de la charge; l'accentuation du désordre dans un système plus faiblement solvaté est en l'occurrence à l'origine de la variation d'entropie.

L'effet entropique se manifeste également dans le cas de remplacement des ligands occupant chacun une place de coordination dans la sphère intérieure par les ligands dont chacun est susceptible d'occuper deux places et davantage (cas des chélates). L'ammoniac NH_3 occupe notamment une seule place de coordination dans le complexe, alors que l'éthylène-diamine (en) $NH_2CH_2CH_2NH_2$ en occupe deux. Malgré le fait qu'au point de vue de la quantité de chaleur dégagée au cours des réactions de complexation, deux molécules NH_3 sont équivalentes à une molécule d'éthylène-diamine, les complexes de cette dernière sont notablement plus stables que les complexes analogues formés par l'ammoniac. Si, par exemple,

$$(K_{\text{fr}})_{[Ni(NH_3)_6]^{2+}} = 1{,}8 \cdot 10^{-9},$$

on a d'autre part

$$(K_{\text{fr}})_{[Ni(en)_3]^{2+}} = 7{,}8 \cdot 10^{-20}.$$

Ce phénomène tient au fait que la réaction

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 3en = [Ni(en)_3]^{2+} + 6NH_3$$

donne lieu à un accroissement du nombre de particules, ce qui entraîne l'augmentation d'entropie.

L'accroissement de la stabilité du complexe est encore plus grand lorsque l'on remplace les ligands usuels par l'ion tétracétate d'éthylène-diamine (TAED) occupant trois ou six places de coordination. Ce phénomène est mis à profit en chimie analytique en vue de préparer des composés complexes très stables de métaux alcalino-terreux, rares et autres, selon la réaction

$$(TAED)^{4-} + [Me(H_2O)_6]^{2+} = [MeTAED]^{2-} + 6H_2O$$

9. Réactions d'échange (de double décomposition)

Les réactions d'échange entre ions s'effectuent normalement à grande vitesse et, la plupart du temps, sans qu'il y ait dégradation des ions formés lors de la dissolution.

En dépit des charges de signes contraires, les ions d'un même électrolyte, à cause de leur solvatation, ne se recombinent qu'en partie. Les ions recombinés sont de nature à se séparer à nouveau. Dans un système en équilibre le nombre des ions qui se combinent par unité de temps est égal à celui des ions nouvellement formés.

Si l'électrolyte ajouté à une solution donne des ions sensiblement différents de par leurs propriétés des ions présents dans la solution, il pourra alors se produire une réaction entre les ions d'électrolytes différents, portant des charges opposées. Il y a donc une réaction chimique conduisant à un nouveau composé, grâce à la formation d'une liaison solide entre ions. Il diffère des composés initialement présents par le fait que soit il est moins soluble et s'élimine de la solution sous forme d'un précipité ou d'un gaz, soit il se dissocie en ions dans une proportion plus faible. Tous ces phénomènes donnent lieu à un décroissement de l'énergie de Gibbs.

Vu ce qui vient d'être dit, envisageons quatre types de réactions de double décomposition intervenant dans les solutions d'électrolytes, l'équilibre desquelles est fortement déplacé vers la fo:mation des produits de la réaction.

Formation d'un précipité. Lorsqu'on mélange, par exemple, une solution de chlorure de baryum avec celle de sulfate de sodium, il y a formation d'un précipité de sulfate de baryum. L'équation moléculaire de cette réaction s'écrira:

$$BaCl_2\ (s) + Na_2SO_4\ (s) = BaSO_4\ (cr) \downarrow + 2NaCl\ (s)$$

Le processus en cours est essentiellement traduit par l'équation ionique

$$Ba^{2+}(s) + SO_4^{2-}(s) = BaSO_4(cr)\downarrow$$

(Etant un piètre fournisseur d'ions, le corps difficilement soluble peut être présenté sous sa forme moléculaire.) L'équation met en évidence que les ions interagissent entre eux en tant qu'entités indivisibles et que ces deux ions intervenant dans un système donné sont, seuls, capables de former les molécules d'un corps nouveau. Ce dernier précipitant et n'intervenant point dans la réaction inverse, l'équilibre du processus considéré sera fortement déplacé vers la droite, c.-à-d. que la réaction s'effectue pratiquement à fond ($\Delta G^\circ = -14,32$ kcal/mole).

Formation de corps gazeux (volatils). La réaction des solutions concentrées de chlorure de sodium sur l'acide sulfurique a pour effet un dégagement de chlorure d'hydrogène gazeux:

$$NaCl + H_2SO_4 = HCl\uparrow + NaHSO_4$$

ou bien

$$H^+ + Cl^- = HCl\uparrow$$

L'équilibre de cette réaction est déplacé vers la droite. On parvient à éliminer par chauffage la quasi-totalité de HCl à partir de la solution, obtenant par là un déplacement notable de l'équilibre. En effet, étant donné que dans les processus de ce genre $\Delta S > 0$, l'élévation de température se soldera, conformément à l'équation (II.10), par des valeurs encore plus négatives de ΔG.

Formation d'électrolytes faibles. Si, par exemple, on ajoute à une solution de cyanure de calcium une solution d'acide sulfurique, il y aura réaction de double décomposition:

$$2KCN(s) + H_2SO_4(s) = 2HCN(s) + K_2SO_4(s)$$

ou bien

$$\underset{41,01}{CN^-(s)} + \underset{0}{H^+(s)} = \underset{28,43^*}{HCN(s)}$$

Il en résulte un composé (HCN) peu dissociable. Dès lors, l'équilibre se déplacera presque complètement vers la droite ($\Delta G^\circ_{298} = -12,58$ kcal/mole), c.-à-d. que la réaction s'effectuera pratiquement à fond.

En généralisant cet exemple, il est permis de conclure que les acides forts déplacent les acides faibles dans les solutions de leurs sels (comme les bases fortes déplacent les bases faibles).

Les réactions de neutralisation qui conduisent à un électrolyte faible qu'est l'eau se rapportent elles aussi aux phénomènes d'échan-

* Les chiffres figurant au-dessous des formules des corps représentent ici et dans ce qui suit les valeurs de ΔG°_{298}.

ge ionique. Ainsi,

$$HCl + KOH = H_2O + KCl$$

ou

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Les réactions de neutralisation de tous les autres acides forts et bases fortes se déroulent pareillement. Le sel étant totalement dissocié en ions, la réaction a lieu, de fait, entre les ions H^+ et OH^-, c.-à-d. que tout processus de neutralisation est traduit, sous une forme générale, par une seule et même équation:

$$H^+ (s) + OH^- (s) = H_2O (l); \quad \Delta G^\circ_{298} = -19{,}103 \text{ kcal/mole.}$$

Formation d'ions complexes. Il arrive souvent que les ions de divers électrolytes, se combinant entre eux ou avec les molécules de solvant, forment des ions complexes à structure plus évoluée. Par exemple:

$$Hg^{2+} (s) + 4CN^- (s) = [Hg(CN)_4]^{2-} (s);$$
$$\Delta G^\circ_{298} = -53{,}16 \text{ kcal/ion-g}$$

ou bien

$$Zn^{2+} (s) + 4NH_3 (g) = [Zn(NH_3)_4]^{2+} (s);$$
$$\Delta G^\circ_{298} = -21{,}655 \text{ kcal/ion-g.}$$

Les ions complexes, en règle générale, se dissocient faiblement, aussi la réaction se déroule-t-elle d'une façon pratiquement irréversible aboutissant à la formation de ceux-ci (voir aussi le paragraphe 8).

Les exemples envisagés font ressortir que les réactions de double décomposition intervenant dans les solutions d'électrolytes sont généralement des réactions entre ions. Les réactions d'échange se déroulent dans les solutions d'électrolytes d'une façon pratiquement irréversible et s'effectuent à fond dans les cas où les produits de la réaction sont soit des substances difficilement solubles (précipités et gaz), soit des composés peu dissociables (électrolytes faibles ou ions complexes) (*règle de Berthollet*).

On rencontre souvent des processus où l'on n'assiste pas à un seul type de réactions d'échange parmi les quatre examinés, mais à une combinaison quelconque de ceux-ci. Ainsi, de nombreuses réactions d'échange intervenant dans les solutions d'électrolytes donnent lieu à une formation parallèle de substances peu solubles et d'électrolytes faibles. Si la réaction

$$Na_2S (s) + HCl (s) = 2NaCl (s) + H_2S (g) \uparrow$$

conduit à un corps gazeux peu soluble (H_2S) qui est en même temps un électrolyte très faible ($K_{H_2S} = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$), il y a, par contre, dans

la réaction

$$Ba(OH)_2\ (s) + H_2SO_4\ (s) = BaSO_4\ (cr) + 2H_2O\ (l)$$

ou

$$Ba^{2+} + 2OH^- + 2H^+ + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow + 2H_2O$$

une formation simultanée de corps difficilement solubles et de corps peu dissociables.

Dans certaines réactions tous les ions participent à la formation de différents précipités:

$$CuSO_4\ (s) + BaS\ (s) = CuS\ (cr)\downarrow + BaSO_4\ (cr)\downarrow$$

ou

$$Cu^{2+} + SO_4^{2-} + Ba^{2+} + S^{2-} = CuS\downarrow + BaSO_4\downarrow$$

Dans tous les cas pareils l'équilibre est fortement déplacé dans le sens de la réaction directe. En effet, dans le premier desdits exemples $\Delta G^\circ_{298} = -52{,}526$ kcal/mole, et dans le deuxième, $\Delta G^\circ_{298} = -63{,}2$ kcal/mole.

Quelques réactions ioniques pratiquement irréversibles aboutissent à la formation de composés instables, sujets à la désintégration en corps peu dissociables ou peu solubles, ou bien fournissent les uns et les autres à la fois, comme c'est le cas de la réaction

$$Na_2SO_3(s) + 2HCl(s) = 2NaCl(s) + H_2SO_3(s) \begin{cases} \nearrow SO_2(g) \\ \searrow H_2O(l) \end{cases}$$

ou

$$SO_3^{2-}\ (s) + 2H^+\ (s) = SO_2\ (g) + H_2O\ (l)$$

Il y a en l'occurrence formation d'un électrolyte très faible et d'un gaz. Les deux produits déplacent l'équilibre vers la droite ($\Delta G^\circ_{298} = -12{,}115$ kcal/mole). La réaction en question est favorisée par l'élévation de température ($\Delta S > 0$).

Nombreux sont les processus où des électrolytes faibles ou des composés peu solubles sont présents tant parmi les corps de départ que dans les produits de la réaction. C'est ainsi que dans les réactions

$$HCN^-\ (s) + CH_3COO^-\ (s) \rightleftharpoons CH_3COOH\ (s) + CN^-\ (s)$$

et

$$NH_4OH\ (s) + H^+\ (s) \rightleftharpoons H_2O\ (l) + NH_4^+\ (s)$$

des électrolytes faibles sont présents dans les deux membres des équations traduisant les réactions.

L'équilibre du processus réversible se déplace dans ces cas dans le sens de la formation du corps présentant une constante de disso-

ciation moins grande. Dans la première réaction l'équilibre est déplacé vers la gauche ($K_{HCN} = 4{,}9 \cdot 10^{-10}$; $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$), dans la seconde il est fortement déplacé vers la droite ($K_{H_2O} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$; $K_{NH_4OH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$). Ces chiffres s'accordent avec les valeurs de ΔG° égales à —10,29 et environ —20 kcal/mole respectivement pour la première et la seconde réaction.

A titre d'exemple des processus dont les équations ont dans les deux membres des corps difficilement solubles, on peut citer les réactions

$$AgCl\ (cr) \downarrow + NaI\ (s) \rightleftharpoons AgI\ (cr) \downarrow + NaCl\ (s)$$

et

$$BaCO_3\ (cr) \downarrow + Na_2SO_4\ (s) \rightleftharpoons BaSO_4\ (cr) \downarrow + Na_2CO_3\ (s)$$

Dans les systèmes de ce genre l'équilibre se déplace dans le sens de la formation du composé le moins soluble. Dans la première réaction il est déplacé vers la droite, car $PS_{AgI} < PS_{AgCl}$; ici $\Delta G^\circ_{298} = -12{,}7$ kcal/mole. Dans la seconde réaction l'équilibre n'est déplacé que légèrement dans le sens de la formation de $BaSO_4$ ($PS_{BaCO_3} = 4{,}9 \cdot 10^{-9}$; $PS_{BaSO_4} = 1{,}08 \cdot 10^{-10}$); ici $\Delta G^\circ_{298} \cong 0$.

On rencontre souvent des processus dont les équations contiennent dans un membre de l'égalité un composé difficilement soluble, alors que dans l'autre on trouve un électrolyte faible. C'est ainsi que l'équilibre régnant dans le système

$$AgCN\ (cr) \downarrow + H^+\ (s) \rightleftharpoons HCN\ (s) + Ag^+\ (s)$$

est notablement déplacé vers la droite, étant donné que l'ion CN^- est lié plus fortement dans la molécule d'un électrolyte très faible que dans la molécule d'une substance difficilement soluble. C'est pourquoi le précipité de cyanure d'argent se dissout à la suite de l'addition d'acide nitrique.

Il en est de même pour la dissolution de nombreux hydroxydes de métaux en présence d'acides. Ainsi, l'hydroxyde de magnésium se dissout totalement lorsqu'on ajoute de l'acide nitrique à la solution:

$$\underset{-199{,}25}{Mg(OH)_2(cr)\downarrow} + 2H^+(s) = \underset{2(-56{,}703)}{2H_2O(l)} + \underset{-108{,}81}{Mg^{2+}(s)}$$

Ici, la tendance des ions OH^- à se combiner de façon à donner des molecules d'eau peu dissociables est mieux prononcée que celle qui conduit à l'hydroxyde de magnésium. C'est ce qui ressort de la confrontation des grandeurs suivantes:

$$PS_{Mg(OH)_2} = 5{,}5 \cdot 10^{-12}; \quad K_e = 10^{-14}.$$

En effet, dans le cas considéré $\Delta G^\circ_{298} = -22{,}966$ kcal/mole.

La dissolution des hydroxydes amphotères dans les solutions d'alcalis a pour cause des phénomènes similaires. La réaction

$$Be(OH)_2 \downarrow + 2OH^- = [Be(OH)_4]^{2-}$$

peut servir d'exemple. Dans ce cas, l'introduction des ions OH^- du milieu favorise la formation de complexes hydroxo peu dissociables; l'équilibre se voit déplacer vers la droite.

Les exemples donnés ci-dessus mettent en relief la cause de la dissolution dans les acides et alcalis de nombreux corps pratiquement insolubles dans l'eau. Ils expliquent aussi l'influence qu'exerce le milieu sur l'orientation du processus.

Certains sels difficilement solubles, dérivant d'un polyacide, se dissolvent en présence de ce même acide en excès, grâce à la formation d'un anion acide peu dissociable. En voici un exemple:

$$CaCO_3\,(cr) \downarrow + H^+\,(s) = Ca^{2+}\,(s) + HCO_3^-\,(s)$$

Cette réaction ($\Delta G^\circ_{298} = -2{,}58$ kcal/mole) est à l'origine de la dureté temporaire des eaux naturelles.

Bien des composés complexes facilement solubles se prêtent à la désintégration sous l'effet d'autres électrolytes ou d'un solvant, si cette réaction fournit des précipités peu solubles ou des ions complexes nouveaux dont la dissociation est plus faible que celle de l'ion complexe servant de point de départ. En ajoutant notamment du sulfure de sodium à une solution de $[Ag(CN)_2]^-$, on peut provoquer une dégradation totale du composé complexe en faisant précipiter l'ion argent sous forme d'un précipité difficilement soluble de Ag_2S. Ce phénomène tient au fait que le produit de solubilité de Ag_2S est nettement inférieur à la constante de fragilité de l'ion cyanure complexe ($PS_{Ag_2S} = 4{,}0 \cdot 10^{-52}$, $(K_{fr})_{[Ag(CN)_2]^-} = 8 \cdot 10^{-23}$ *). Avec la formation du précipité, l'élimination des ions argent de la solution est plus poussée que dans le cas où ils se combinent pour donner un ion complexe.

L'attaque par des acides forts est susceptible de décomposer les ammoniacates, car les molécules d'ammoniac se combinent aux ions hydrogène pour fournir des ions ammonium stables. Par exemple, HNO_3 décompose le complexe $[Ag(NH_3)_2]Cl$, se combinant à l'ammoniac selon la réaction

$$NH_3\,(s) + H^+\,(s) = NH_4^+\,(s)$$

($\Delta G^\circ_{298} = -\ 12{,}6$ kcal/mole); cette réaction est également favorisée par la précipitation simultanée des ions argent sous forme de AgCl.

La dégradation du complexe peut aussi se produire dans le cas où l'on ajoute à la solution d'un composé complexe une substance

* On ne peut arriver sur ce point à une conclusion incontestable que si les valeurs du PS et de la K_{fr} présentent une forte disproportion, car ce sont là des caractéristiques radicalement différentes, donc incomparables.

qui, réagissant sur l'argent complexant, forme un ion plus stable. Par exemple :

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+}(s) + 4CN^-(s) = [Zn(CN)_4]^{2-}(s) + 4NH_3(g) \uparrow$$
$$\Delta G^\circ_{298} = -5{,}1 \text{ kcal}$$

L'ion cyanure qui en résulte est notablement plus stable que l'ammoniacate, car l'intensité du champ engendré par le ligand et, de ce fait, l'énergie de désintégration sont plus grandes pour CN^- que pour NH_3 ; cette différence est en accord avec celle des constantes de fragilité :

$$(K_{fr})_{[Zn(NH_3)_4]^{2+}} = 3{,}5 \cdot 10^{-10}; \quad (K_{fr})_{[Zn(CN)_4]^{2-}} = 1{,}3 \cdot 10^{-17}.$$

Pareille transformation d'un ion complexe en un autre se produit aussi lors de l'introduction d'un composé complexe dans un solvant dont les molécules forment avec l'agent complexant une liaison plus forte que celle qui s'établit entre les ligands et l'ion central du complexe dissous. Ainsi, la dissolution de $Cu[(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ dans de l'ammoniac liquide fournit un ion $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

10. Hydrolyse

Les réactions d'échange entre le solvant et le soluté, qui donnent généralement lieu à la formation de corps peu dissociables ou difficilement solubles, revêtent un interêt particulier. Pour cette raison, nous leur consacrons un paragraphe spécial. Les réactions entre les parties constituantes du solvant et du soluté s'appellent *solvolyse* (*hydrolyse* en cas de l'eau) *.

Diverses classes de composés chimiques sont de nature à subir l'hydrolyse : sels, glucides, protides, éthers, esters, lipides, etc. En chimie minérale on observe le plus souvent l'hydrolyse des sels, c.-à-d. les réactions d'échange entre les ions d'un sel et les molécules d'eau, qui ont pour conséquence un déplacement de l'équilibre de la dissociation électrolytique de l'eau.

L'hydrolyse est le résultat d'une interaction, par effet de polarisation, des ions d'un sel avec leur enveloppe d'hydratation. Plus énergique est cette interaction, plus poussée est l'hydrolyse. Pour se faire une idée du phénomène, il est utile d'en adopter une interprétation simplifiée qui va suivre.

Les cations sont liés aux molécules d'eau par une liaison du type donneur-accepteur ; les atomes d'oxygène, possédant deux paires électroniques libres, font office de donneur, et la fonction d'accepteur est remplie par les cations qui ont des cellules électroniques libres. Plus grande est la charge de l'ion et moins grande est sa taille,

* Au sujet de la solvolyse voir *Chapitre V*.

plus considérable sera la « fraction cationique » dans l'effet polarisant qu'exercent C^{n+} sur H_2O. Les anions sont liés aux molécules d'eau par des liaisons hydrogène. La forte influence risque d'entraîner un détachement complet du proton : la liaison hydrogène devient covalente. L'activité du donneur manifestée par A^{n-} sera d'autant plus marquée que n est plus grand et que r_{A^-} est moins grand. Suivant l'intensité de l'effet polarisant qu'exercent les C^{n+} et A^{n-} sur les molécules de H_2O, les résultats obtenus seront différents. Ainsi, les cations des éléments appartenant aux sous-groupes secondaires et des éléments qui les suivent immédiatement subissent une hydrolyse plus poussée que d'autres ions d'une même charge et d'un même rayon, car sur les noyaux des premiers les électrons *d* exercent son effet d'écran d'une façon moins efficace.

On distingue généralement quatre cas de réaction de l'eau sur les sels.

1. Si les cations et les anions ont de faibles charges et des tailles considérables, leur effet polarisant sur les molécules d'eau sera peu important, c.-à-d. que l'interaction du sel avec H_2O n'a pratiquement pas lieu. Il en est ainsi des cations tels que K^+ et Ca^{2+} et des anions tels que Cl^- et NO_3^-. En d'autres termes, les sels d'une base forte et d'un acide fort ne subissent pas d'hydrolyse. Dans ce cas, l'équilibre de la dissociation de l'eau en présence d'ions salins n'accuse presque aucun déplacement. Dès lors, $pH \cong 7$, c.-à-d. que les solutions des sels de ce genre sont pratiquement neutres.

2. Si, comme dans le cas précédent, les cations sont de faibles accepteurs d'électrons mais, et c'est là la différence, les anions sont des particules qui perdent assez facilement leurs électrons (cas de S^{2-}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}), il y aura *hydrolyse en anion*. Un exemple en est fourni par l'interaction de Na_2CO_3 avec H_2O :

$$CO_3^{2-} + HOH = HCO_3^- + OH^-$$

laquelle donne lieu à la formation d'un ion hydrogénocarbonate faiblement dissociable. En généralisant cet exemple aux cas similaires, nous arrivons à la conclusion que l'hydrolyse en anion est propre aux sels d'une base forte et d'un acide faible (CH_3COOK, KCN, Na_3PO_4, etc.). Etant donné que dans la solution il y a un excès d'ions hydroxyde, elle a une réaction alcaline ($pH > 7$). Plus fort est l'effet polarisant des anions, plus poussée sera l'hydrolyse. Cela veut dire, en accord avec la loi d'action de masse, que l'hydrolyse sera d'autant plus poussée que l'acide est plus faible.

3. Si, au contraire, les anions sont de faibles donneurs d'électrons et les cations exercent un effet polarisant considérable (cas de Zn^{2+}, Cu^{2+}, parmi d'autres), l'interaction se ramènera à l'influence des cations sur les molécules de H_2O, c.-à-d. qu'il y aura *hydrolyse en cation*. La réaction

$$Cu^{2+} + HOH = [Cu(OH)]^+ + H^+$$

peut servir d'exemple. L'hydrolyse est conditionnée par la formation de particules peu dissociables que sont celles de $CuOH^+$. Il en résulte un déplacement de l'équilibre de la dissociation électrolytique de l'eau et on voit apparaître dans la solution un excès d'ions hydrogène; aussi la réaction du milieu est-elle acide ($p\text{H} < 7$). Il est évident que plus faible est la base, plus poussée sera l'hydrolyse. Généralisons la conclusion: l'hydrolyse en cation est inhérente aux sels d'une base faible et d'un acide fort (tels que NH_4Br, $PbCl_2$, etc.).

Dans certains cas, l'hydrolyse des sels dérivant d'une base faible et d'un acide fort fournit des oxysels, notamment si E = Sb, Bi:

$$ECl_3 + H_2O = EOCl + 2HCl$$

L'hydrolyse conduit aux chlorures d'antimonyle (SbO^+) et de bismuthyle (BiO^+), difficilement solubles dans l'eau; ainsi, en cas de $SbCl_3$, au lieu de la réaction

$$SbCl_3\,(cr) + 3H_2O(l) = Sb(OH)_3\,(cr) + 3HCl\,(s)$$

on voit se dérouler la réaction

$$SbCl_3\,(cr) + H_2O\,(l) = SbOCl\,(cr) + 2HCl\,(s)$$

En effet, si pour la première réaction $\Delta G^{\circ}_{298} = 1{,}7$ kcal/mole, pour la seconde elle sera de 9,0 kcal/mole (c'est la stabilité des ions SbO^+ (s) qui se fait sentir: $(\Delta G^{\circ}_{298})_{SbO^+(s)} = -42$ kcal/ion-g). La formation des oxysels lors de l'hydrolyse, due à la tenacité de la liaison E—O, est également caractéristique des éléments appartenant au sous-groupe du titane.

4. Si les cations et les anions exercent tous les deux un effet polarisant modéré, ils interviendront les uns et les autres dans la décomposition de l'eau. Il y aura *hydrolyse en cation* et *en anion*. A titre d'exemple on peut citer la réaction

$$NH_4^+ + CH_3COO^- + HOH = NH_4OH + CH_3COOH$$

Suivant le rapport entre les constantes de dissociation de l'acide et de la base résultant de l'hydrolyse, les solutions de sels de ce type peuvent avoir une réaction faiblement acide ou faiblement alcaline, c.-à-d. que leur pH est voisin de 7. Ce type d'hydrolyse est caractéristique des sels formés par un acide faible et une base faible.

5. Si l'on assiste à une interaction avec l'eau d'une substance du type $SiCl_4$, CS_2, PBr_5, etc., c.-à-d. une substance caractérisée par le fait que ses molécules renferment des entités exerçant un effet polarisant important ($\overset{+4}{Si}$, $\overset{+5}{P}$, etc.), l'hydrolyse fournira, à la différence de tous les cas envisagés précédemment, deux acides, caractère distinctif de l'hydrolyse des halogénures et des thioanhydrides. Les noms mêmes de ces derniers annoncent des particularités du proces-

sus et de ses produits. En voici trois exemples:

$$BCl_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HCl$$

$$CS_2 + 3H_2O \overset{t}{=} H_2CO_3 + 2H_2S$$

et

$$WCl_6 + 4H_2O = H_2WO_4 + 6HCl$$

On pourrait ajouter aux réactions considérées celles du type

$$\overset{0}{Cl_2} + H_2O = H\overset{+1}{Cl}O + H\overset{-1}{Cl}$$

et

$$\overset{+2}{Xe}F_2 + H_2\overset{-2}{O} = \overset{0}{Xe} + {}^1/{}_2\overset{0}{O_2} + HF$$

qui diffèrent des réactions précédentes par le fait qu'elles donnent lieu à un changement de degré d'oxydation.

Il faut souligner qu'en établissant un rapport intime de l'hydrolyse avec l'effet polarisant qu'exercent les ions d'un sel, avec l'aptitude des cations à accepter des électrons et avec l'aptitude des anions à en céder, nous n'avons en vue que le côté qualitatif du phénomène. En procédant de la sorte, on ne peut, à l'heure actuelle, aboutir aux résultats quantitatifs ou semi-quantitatifs. Il en va tout autrement lorsque l'on étudie l'hydrolyse au point de vue des considérations énergétiques. Ainsi, pour les réactions

$$PCl_3\ (l) + 3H_2O\ (l) = H_3PO_3\ (s) + 3HCl\ (s)$$

et

$$AsCl_3\ (l) + 3H_2O\ (l) = H_3AsO_3\ (s) + 3HCl\ (s)$$

on obtient les valeurs de ΔG°_{298} égales à —66,5 et —12,7 kcal/mole respectivement, ce qui traduit une irréversibilité plus marquée de la première de ces réactions. En d'autres termes, l'hydrolyse dans la série PCl_3—$AsCl_3$—$SbCl_3$ ira en s'atténuant; la même conclusion sera valable, par exemple, pour la série $GeCl_2$—$SnCl_2$—$PbCl_2$.

La dépendance de l'intensité d'une hydrolyse par rapport aux positions des élements dans le système périodique ressort de l'exemple suivant: pour les réactions

$$Hal_2 + H_2O\ (l) = HHalO\ (s) + HHal\ (s)$$

ΔG°_{298} = 6,16 (Cl_2), 12,15 (Br_2) et 20,63 kcal/mole (I_2), c.-à-d. que l'équilibre des réactions de Hal_2 sur l'eau dans la série Cl_2—Br_2—I_2 se déplace de plus en plus vers la gauche. En voici un exemple de plus. Comme on le voit dans la figure 74, l'hydrolyse intervenant dans la série $Br(ClO_4)_2$—$Ba(ClO_4)_2$ va en s'affaiblissant, alors que pour les perchlorates des éléments appartenant au sous-groupe du zinc elle non seulement s'amplifie mais aussi accuse des variations en dents de scie. La somme des deux premiers potentiels d'ionisation présente une allure analogue suivant les sous-groupes; on assiste

donc ici à la manifestation d'une périodicité secondaire. Plus grande est l'énergie d'interaction entre l'ion à hydrater et les molécules

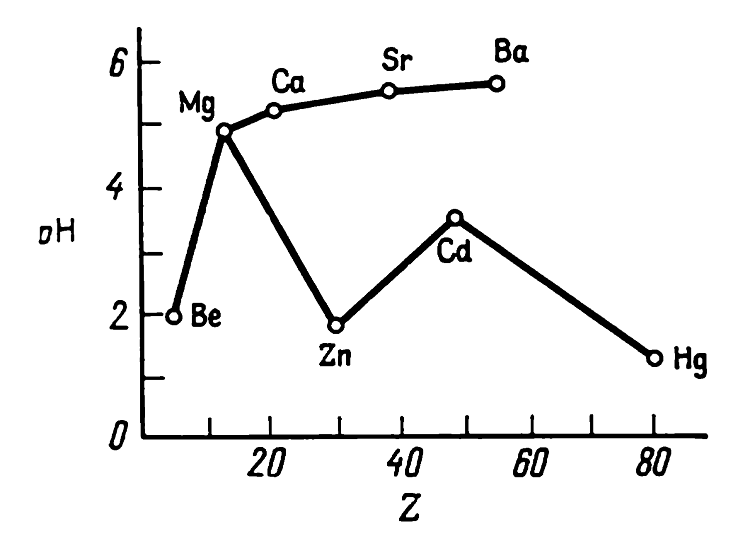


Fig. 74. Relation entre le pH des solutions aqueuses de perchlorates des éléments appartenant au groupe II et le numéro atomique Z de l'élément, à $m = 1$ et $t = 25$ °C

d'eau, plus forte sera la déformation des cortèges électroniques des molécules d'eau, ce qui offre plus de possibilités quant à l'augmentation de l'acidité de la solution.

Hydrolyse graduelle. Si un sel contient un cation (anion) à charge unique et un anion (cation) à charges multiples, il pourra se produire une hydrolyse graduelle. A savoir, les sels acides résultant de la première étape d'hydrolyse, celle en anion, sont de nature à entrer dans une nouvelle interaction avec l'eau. Pourtant, la deuxième étape d'hydrolyse et celles qui la suivent sont marquées moins distinctement, ce qui tient au décroissement de la constante de dissociation quand on va de K_1 à K_2, de K_2 à K_3, et ainsi de suite. Ainsi, l'ion HCO_3^- se dissociant plus faiblement que H_2CO_3 ($K_2 <$ $< K_1$; voir *Tableau 14*), c'est lui qui se forme en premier lieu. Signalons encore à titre d'exemple l'hydrolyse du phosphate de sodium :

$$Na_3PO_4\ (s) + H_2O\ (l) = Na_2HPO_4\ (s) + NaOH\ (s)$$
$$PO_4^{3+}\ (s) + HOH\ (l) = HPO_4^{2-}\ (s) + OH^-\ (s);\ K_1 = 8\cdot10^{-3}$$
$$HPO_4^{2-}\ (s) + HOH\ (l) = H_2PO_4^-\ (s) + OH^-\ (s);\ K_2 = 6\cdot10^{-8}$$
$$H_2PO_4^-\ (s) + HOH\ (l) = H_3PO_4\ (s) + OH^-\ (s);\ K_3 = 2\cdot10^{-12}$$

Il s'ensuit qu'il est permis de négliger l'hydrolyse des sels dérivant des polyacides faibles, à leur deuxième et leur troisième étape. Dans l'hydrolyse de $Ca_3(PO_4)_2$ la deuxième étape est pratiquement ine-

xistante, car l'hydroxyde $Ca(OH)_2$ formé (pH = 12) inhibe l'hydrolyse.

L'hydrolyse graduelle d'un sel dérivant d'une base faible et d'un acide faible et constitué d'un cation à charges multiples et d'un anion à charge unique peut être illustrée par les réactions

$$Al(CH_3COO)_3 + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)(CH_3COO)_2 + CH_3COOH$$

et

$$Al(OH)(CH_3COO)_2 + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_2CH_3COO + CH_3COOH$$

Degré d'hydrolyse. Du point de vue quantitatif, l'hydrolyse est caractérisée par le *degré d'hydrolyse* α_h et la *constante d'hydrolyse* K_h. La première grandeur est le rapport du nombre de molécules hydrolysées au nombre total de molécules, soit

$$\alpha_h = \frac{c_h}{c}, \qquad \text{(IV.40)}$$

où c_h est la concentration de la partie hydrolysée du corps; c, la concentration totale du soluté.

Dans les solutions de concentrations modérées le degré d'hydrolyse à la température de chambre est peu élevé; pour les sels formés par une base forte et un acide fort il est pratiquement nul; pour les sels formés par une base faible et un acide fort ou par une base forte et un acide faible il est d'environ 1 %. Pour les sels dérivant d'une base faible et d'un acide faible le degré d'hydrolyse peut être voisin de 100 % et pour les halogénures il atteint 100 %. C'est ainsi que pour une solution centimolaire de NH_4Cl, α_h = 0,01 % ; pour une solution décinormale de CH_3COONH_4 il est d'environ 0,5 % ; pour les solutions de $(NH_4)_2CO_3$ et de $(NH_4)_2S$ il est égal à 77 et 99 % respectivement.

Si l'hydrolyse donne un précipité ou un produit gazeux, autrement dit si l'une des substances s'élimine de la zone de réaction, l'hydrolyse pourra se produire d'une façon pratiquement irréversible. C'est pourquoi, lorsque les sels de Al^{3+}, Cr^{3+} et Fe^{3+} réagissent sur les solutions de sulfures et de carbonates, ce sont les hydroxydes de ces cations qui précipitent et non point les sulfures ni les carbonates correspondants:

$$2AlCl_3\,(cr) + 3Na_2S\,(cr) + 6H_2O\,(l) = 2Al(OH)_3\,(cr)\downarrow + \\ + 3H_2S\,(g) + 6NaCl\,(cr)$$

$$2CrCl_3\,(cr) + 3Na_2CO_3\,(cr) + 3H_2O\,(l) = 2Cr(OH)_3\,(cr)\downarrow + \\ + 3CO_2\,(g)\uparrow + 6NaCl\,(cr)$$

Constante d'hydrolyse. La réaction d'hydrolyse pour un sel CA peut être présentée, sous une forme générale, par l'équation

$$CA + H_2O \rightleftharpoons COH + HA$$

La constante, d'équilibre pour cette réaction sera

$$K = \frac{[COH][HA]}{[CA][H_2O]}.$$

La concentration $[H_2O]$ dans les solutions diluées pouvant être considérée comme une grandeur constante, le produit $K \cdot [H_2O]$ sera lui aussi constant. Cette grandeur s'appelle *constante d'hydrolyse*. On a donc

$$K_h = \frac{[COH][HA]}{[CA]}$$

En cas d'hydrolyse en anion (notamment pour KCN), cette équation prendra la forme

$$K_h = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]}$$

ou

$$K_h = \frac{[HA]\,K_{H_2O}}{[A^-]\,[H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HA}}$$

en généralisant, on obtient

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{ac}}. \qquad \text{(IV.41)}$$

En procédant de la sorte, on obtient pour l'hydrolyse en cation (comme c'est le cas de NH_4Cl par exemple)

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b}. \qquad \text{(IV.42)}$$

Pour une hydrolyse cumulant ces deux types on a évidemment

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{ac} \cdot K_b}. \qquad \text{(IV.43)}$$

Ces équations viennent confirmer l'aspect quantitatif de la conclusion formulée précédemment: plus faible est l'acide (la base) dont le sel subit l'hydrolyse, plus poussée est cette dernière.

Influence de l'ambiance sur le degré d'hydrolyse. La diminution de la concentration des solutions accentue l'hydrolyse. L'accroissement du degré d'hydrolyse avec la dilution est illustré par la figure 75 avec comme exemple la réaction

$$Na_2CO_3\,(s) + HOH\,(l) = NaHCO_3\,(s) + NaOH\,(s)$$

Le trouble des solutions de certains sels (notamment du nitrate de bismuth) à mesure de leur dilution est de nature à confirmer de façon

expérimentale le phénomène en question. L'addition d'eau a pour effet de convertir $Bi(NO_3)_3$ en nitrate de bismuthyle, corps difficilement soluble.

L'hydrolyse réversible conduisant à un équilibre dynamique, il est possible, conformément à la loi d'action de masse, de déplacer cet équilibre dans un sens ou dans l'autre, en introduisant dans la solution un acide ou une base. On y recourt souvent quand il s'agit d'accentuer ou d'inhiber l'hydrolyse, notamment dans le but de maintenir une concentration constante en ions hydrogène dans une solution. L'addition d'acide accentue l'hydrolyse en anion (l'équilibre se déplace vers la droite, car les ions H^+ se combinent pour donner l'eau) ; l'hydrolyse en cation s'amplifie en présence d'alcali. Si, par exemple, on ajoute de l'acide à une solution de borax ($Na_2B_4O_7$), c.-à-d. que l'on fait passer les ions hydroxyde à l'état combiné, l'hydrolyse

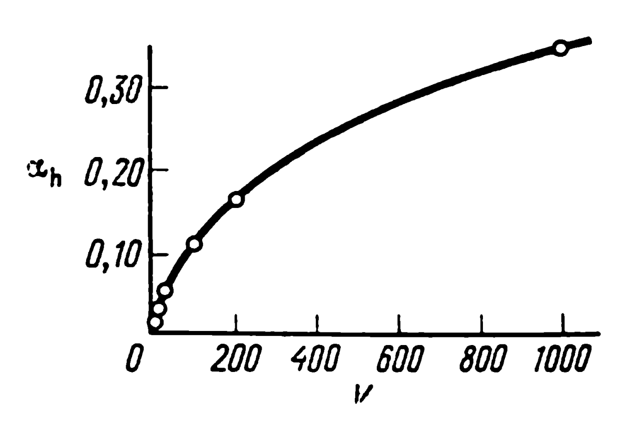


Fig. 75. Relation entre le degré d'hydrolyse α_h de la solution aqueuse de soude et la dilution V (l/mole) à 20 °C

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightleftharpoons 4H_3BO_3 + 2NaOH$$

s'amplifiera ; si, par contre, on ajoute de l'alcali, l'équilibre se déplacera vers la gauche et l'hydrolyse se trouvera inhibée.

La constante de dissociation de l'eau augmente avec la température dans une mesure plus grande que les constantes de dissociation des produits résultant de l'hydrolyse des acides faibles et des bases faibles. Dès lors, le chauffage fait augmenter le degré d'hydrolyse. Il est aussi facile d'arriver à cette conclusion en procédant de la manière suivante : la réaction de neutralisation étant exothermique, l'hydrolyse, opposée par définition à celle-ci, devra être endothermique ; aussi le chauffage provoquera-t-il, selon le principe de Le Chatelier, une accentuation de l'hydrolyse. L'influence qu'exerce la température sur l'hydrolyse est illustrée par la figure 76, la réaction

$$[Cr(H_2O)_6]Cl_3\,(s) + HOH\,(l) = [Cr\,(H_2O)_5(OH)]^{2+}Cl_2\,(s) + HCl(s)$$

servant d'exemple.

Le chauffage compromet l'influence de la complexation sur l'hydrolyse, car la constante de fragilité des complexes augmente avec l'élévation de température.

Aux températures élevées, on peut faire subir l'hydrolyse tant aux sels des bases fortes qu'à ceux des acides forts. Ainsi, un chauf-

fage poussé d'une solution aqueuse de chlorure de potassium fait augmenter le pH, car l'équilibre de la réaction

$$KCl + HOH \rightleftharpoons HCl \uparrow + KOH$$

se déplace vers la droite du fait de la volatilisation de HCl.

Le phénomène d'hydrolyse des sels s'avère dans certains cas très compliqué (surtout dans le cas où le sel est un composé à structure évoluée). Pour cette raison, on doit généralement considérer comme étant conventionnelles les équations simples qui traduisent les réactions d'hydrolyse par les moyens de la notation communément

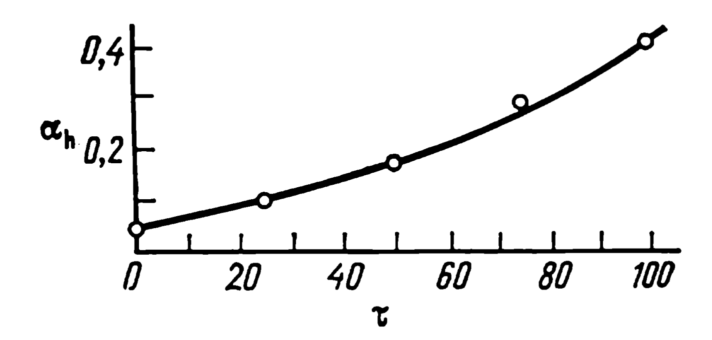


Fig. 76. Relation entre le degré d'hydrolyse α_h de la solution aqueuse de $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ et la température t (°C)

adoptée. Les recherches analytiques sont seules capables de mettre en évidence les produits de l'hydrolyse. On a établi que lorsque des composés complexes (ou des ions hydratés) sont soumis à l'hydrolyse, les produits en résultant peuvent très souvent être des complexes polynucléaires. Si, par exemple, les solutions de Hg^{2+} ne contiennent que des complexes mononucléaires, on trouve dans les solutions de Fe^{3+}, outre les complexes de $[FeOH]^{2+}$ et de $[Fe(OH)_2]^+$, un complexe dinucléaire de $[Fe_3(OH)_2]^{4+}$; les solutions de Be^{2+} donnent essentiellement naissance à des complexes polynucléaires ayant pour formule $[Be_3(OH)_3]^{3+}$; dans les solutions de Sn^{2+} se forment des ions complexes $[Sn_3(OH)_4]^{2+}$, $[Sn_2(OH)_2]^{2+}$, $SnOH^+$; les solutions de Bi^{3+} contiennent, en dehors de $[BiOH]^{2+}$, des ions complexes ayant pour formule $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$.

Les réactions d'hydrolyse conduisant à des complexes polynucléaires peuvent être traduites, sous une forme générale, par l'équation

$$mMe^{k+} + nH_2O = Me_m(OH)_n^{(mk-n)-} + nH^+$$

où m varie de 1 à 9 et n, de 1 à 15. L'existence des réactions de ce genre est actuellement mise en évidence pour plus de 30 cations. Plus intense est l'hydrolyse, plus probable est la formation d'hydroxycomplexes polynucléaires. On a trouvé qu'à chaque charge cor-

respond, la plupart du temps, un type de complexe déterminé. C'est ainsi que les dimères $[Me_2(OH)]^{3+}$ sont caractéristiques des ions Me^{2+}, les complexes $[Me_2(OH)_2]^{4+}$ sont propres aux ions Me^{3+}, alors qu'en cas de Me^{4+} il se forme des complexes $[Me_2(OH)_3]^{5+}$ et d'autres, plus gros encore, tels que $[Zr_4(OH)_8]^{8+}$.

Aux hautes températures et aux *p*H élevés, il se forme aussi des oxycomplexes

$$2MeOH = MeOMe + H_2O$$

ou

$$\gt Me\langle{}^{OH}_{OH}\rangle Me\langle{}^{OH}_{OH}\rangle Me\lt \; = -Me-O-Me-O-Me- + nH_2O$$

Quant à leur structure, les complexes polynucléaires revêtent l'aspect d'octaèdres reliés entre eux par les sommets ($k=2$), les arêtes ($k = 3$) ou les faces ($k = 4$) par l'intermédiaire de liaisons pont différentes (O, OH, etc.).

Les produits de l'hydrolyse des carbonates de plusieurs métaux ont eux aussi une composition complexe. Ainsi, la réaction des sels solubles de Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, etc., sur une solution de soude fournit non point les carbonates neutres mais les hydroxycarbonates correspondants tels que $Mg_2(OH)_2CO_3$, $Cu_2(OH)_2CO_3$, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, $Pb(OH)_2(CO_3)_2$. On peut notamment signaler la réaction

$$2MgSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = Mg_2(OH)_2CO_3 + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow$$

Le cas d'hydrolyse en cation le plus répandu est l'hydrolyse des sels formés par un cation à charges multiples et un anion à charge unique et dont le type est $AlCl_3$. Dans les solutions de ces sels le composé le moins dissocié se forme par addition du premier ion hydroxyde à l'ion métal. Il faut tenir compte de ce que l'ion Al^{3+} est hydraté en solution. Pour cette raison, le premier stade de l'hydrolyse est exprimable par l'équation

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + HOH = [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$

A température normale, l'hydrolyse de ces sels est pratiquement limitée à ce stade. Sous chauffage, ainsi qu'en cas de dilution de la solution, on observe un deuxième stade de l'hydrolyse, conduisant aux sels basiques monosubstitués:

$$[Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H_2O = [Al(H_2O)_4(OH_2)]^+ + H_3O^+$$

Il s'ensuit que la réaction acide de la solution aqueuse d'un sel tient au fait que le cation hydraté perd un proton et l'aquagroupe se

transforme dans un groupe hydroxyle. Dans le cas considéré on peut aussi assister à la formation de complexes plus gros, tels que $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$, ainsi que d'ions complexes du type $[AlO(OH)_4]^{3-}$ et $[AlO_2(OH)_2]^{3-}$, phénomène attribuable à la forte affinité de l'aluminium à l'oxygène.

Dans le cas de l'hydrolyse des ammoniacates, l'acidité du milieu peut être expliquée par le déroulement de la réaction

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + H_2O = [Co(NH_3)_5NH_2]^{2+} + H_3O^+$$

CHAPITRE V

THÉORIE DES ACIDES ET DES BASES

La théorie des acides et des bases est depuis des siècles un des secteurs les plus importants de la chimie. Les idées conçues dans ce domaine ont été radicalement reconsidérées pendant ces dernières décennies, en raison des progrès réalisés au cours de profondes recherches sur les solutions non aqueuses et grâce à l'essor de la chimie des composés complexes. On a vu apparaître de nouvelles notions et théories qui sont devenues à l'heure actuelle une partie intégrante de la science chimique.

1. Bref historique de la question

Provenant de l'aigrissement du vin, l'acide acétique fut le premier acide qui, bien avant notre ère, devînt connu de l'homme. Le vinaigre de vin demeura, durant plus d'un millier d'années, l'unique acide connu, ce qui a laissé ses traces dans la terminologie: dans la langue latine *acetum* signifie vinaigre, et *acidum*, acide.

La découverte des substances donnant en solution une réaction alcaline, telles que le carbonate de sodium Na_2CO_3 et le carbonate de potassium K_2CO_3, remonte elle aussi à la plus haute Antiquité. Le premier de ces corps est parfois rencontré dans la nature (dans des lacs), le second est contenu dans les cendres des plantes.

Les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique furent préparés par les alchimistes à peu près au VIIe siècle de notre ère; on ne parvient pas à établir la date précise de la synthèse de ces corps. Les alchimistes arabes apprirent à augmenter la causticité de la potasse et de la soude en incorporant de la chaux à leurs solutions:

$$Me_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + 2MeOH$$

On obtient ainsi des alcalis et plus précisément leurs solutions. A l'état solide, NaOH et KOH ne furent isolées qu'en 1792 par l'académicien pétersbourgeois Lowitz. Les alchimistes introduisirent la notion de « sel» qui jouait un rôle important dans leurs concepts. Ils appelaient sel toute substance solide et soluble.

Les concepts des rapports qui existent entre acides, bases et sels furent élaborés au XVIIe et au XVIIIe siècle.

Au milieu du XVIIe siècle Boyle remarqua que les acides présentaient un certain nombre de propriétés communes à eux tous, y compris la faculté de dis-

soudre énergiquement des substances variées et de faire changer la couleur de certains colorants végétaux. Des composés organiques qui changent de coloration sous l'effet des acides et des bases sont employés encore aujourd'hui comme indicateurs.

Les notions d'« acide », de « base » et de « sel » furent formulées d'une façon très nette dans les travaux du chimiste français Rouelle (1744). Il proposa d'appeler sel tout corps résultant de l'union d'un acide minéral ou organique à une substance servant de base (d'où le terme de « base ») et conférant de la solidité au sel. Rouelle introduisit les notions de « sel neutre » et «sel acide ».

A commencer à peu près de cette date, la théorie des acides et des bases devint une des questions cardinales de la science chimique.

En 1778, Lavoisier suggéra une *théorie oxygénique des acides.*

Ayant établi que les acides sulfurique, phosphorique, nitrique, carbonique et quelques autres contenaient l'oxygène, Lavoisier en conclut que l'oxygène était un élément constitutif indispensable de tous les acides et que les propriétés communes à eux tous étaient dues à l'oxygène qu'ils renfermaient (ce qui explique étymologiquement le mot d'oxygène, car en grec *oxus* signifie acide, et *gennan*, engendrer).

Selon Lavoisier, tous les acides étaient constitués de deux corps simples et indivisibles: l'oxygène et le radical acide. Ainsi, l'acide sulfurique était, selon lui, constitué d'oxygène et de soufre (les différences entre un acide et son anhydride n'étaient pas encore établies à l'époque) *.

La théorie de Lavoisier expliqua un grand nombre de réactions de formation d'acides et de sels. Elle reçut un large soutien des chimistes de l'époque et connut une évolution rapide durant plusieurs décennies.

Toutefois, cette théorie se heurta tout de suite à des difficultés. Ainsi, on ne parvint pas à déceler l'oxygène dans l'acide muriatique (chlorhydrique). Lavoisier considérait que cette découverte serait faite à la longue. Il supposa que l'acide muriatique était une combinaison oxygénée d'un certain radical auquel il a donné le nom de murium (en le déduisant de *muria*, ancienne dénomination latine du sel de cuisine). Néanmoins, les recherches soigneusement exécutées par Berthollet sur la composition de l'acide cyanhydrique et du sulfure d'hydrogène, auxquelles vinrent s'ajouter les nouvelles études de la composition de l'acide muriatique, effectuées par Gay-Lussac et Thenard en France et Davy en Grande-Bretagne, mirent en évidence que les substances en question étaient dépourvues d'oxygène. Il en fut de même pour les acides fluor, iod et bromhydrique. Ces faits étaient absolument incompatibles avec la théorie oxygénique de Lavoisier. En outre, cette théorie n'expliquait pas pourquoi les oxydes de métaux, qui contiennent eux aussi l'oxygène, manifestent les propriétés basiques et non point acides.

En 1814, Davy trouva qu'une combinaison de l'iode avec l'oxygène (aujourd'hui ce composé s'appelle anhydride iodique) ne manifestait les propriétés acides que s'il s'additionnait de l'eau. En substituant, dans le composé en résultant, un métal à l'hydrogène, on obtenait des sels. On mit ainsi en évidence, pour la première fois, la différence entre un anhydride et un acide. En partant des résultats de cette recherche, Davy supposa que c'était l'hydrogène, et non l'oxygène, qui était responsable des caractères acides. Cette conception fut développée et confirmée maintes fois de façon empirique par Dulong et surtout par von Liebig. La théorie oxygénique des acides fit place à la *théorie hydrogénique.*

On doit à von Liebig une définition de l'acide, que l'on peut rencontrer encore aujourd'hui dans les manuels: « L'acide est un composé hydrogéné dans lequel l'hydrogène peut être remplacé par un métal. » Cette définition ne rend pas compte du caractère capital des acides, qui en fait une classe particulière de

* L'usage que l'on fait parfois, encore aujourd'hui, du terme d'« acide carbonique » pour désigner le dioxyde de carbone CO_2 fait écho à ces concepts anciens.

composés, à savoir de leur faculté d'entrer en réaction de neutralisation avec les bases. Il y a pis: selon cette définition, il faudrait classer parmi les acides les substances telles que l'ammoniac qui réagit facilement sur les métaux alcalins et alcalino-terreux. Par exemple:

$$2Na(cr) + 2NH_3(g) = \underset{\text{amide de sodium}}{2NaNH_2(cr)} + Hg(g)$$

(pour cette réaction, $\Delta G^\circ_{298} = -20{,}2$ kcal).

En 1887, Arrhenius suggéra une théorie de la dissociation électrolytique (voir *Ch. III*), qui ouvrit des vues nouvelles sur la nature des acides et des bases. Selon cette théorie, l'acide est un corps dont la dissociation en solution fournit des ions H^+. Les caractères communs à tous les acides, tels que la saveur aigre, l'altération des métaux, le changement de coloration en présence d'indicateurs, etc., ne sont autre chose que les propriétés des ions hydrogène. La base, c'est un corps dont la dissociation fournit des ions OH^-. La réaction de neutralisation se ramène à l'interaction des ions hydrogène avec les ions hydroxyde, conduisant aux molécules d'eau non dissociées.

Toutefois, malgré le fait que la théorie de la dissociation électrolytique se trouve entièrement confirmée, les idées conçues des acides et des bases au début de l'évolution de cette théorie ne sont plus conformes à l'état actuel de la science chimique, compte tenu des considérations suivantes.

1. Les acides et les bases peuvent bien réagir entre eux, sans pour cela être dissociés en ions. C'est ainsi que le chlorure d'hydrogène gazeux réagit facilement sur un alcali solide. Il en est de même pour le virage des indicateurs. Par exemple, le chlorure d'hydrogène dissous dans le benzène ne se dissocie point en ions (pour le benzène $\varepsilon = 2{,}3$); mais si l'on ajoute un indicateur à une telle solution, il accusera une réaction acide.

2. On connaît bien des réactions de formation de sels, réactions analogues à celle de neutralisation mais qui ne mettent point en jeu d'ions H^+ ou OH^-. La réaction

$$NH_3\ (g) + HCl\ (g) = NH_4Cl\ (cr), \quad \Delta G^\circ_{298} = -21{,}9\ \text{kcal/mole}$$

en est un exemple des plus simples. L'ammoniac qui, dans cette réaction, fait office de base ne contient point de groupe OH^-.

La triméthylamine, dérivé organique de l'ammoniac, réagit pareillement:

$$(CH_3)_3N + HCl = \underset{\text{chlorure de triméthylammonium}}{[(CH_3)_3NH]Cl}$$

La triméthylamine est susceptible de réagir non seulement sur le chlorure d'hydrogène mais aussi sur le chlorure de méthyle:

$$(CH_3)_3N + CH_3Cl = \underset{\text{chlorure de tétraméthylammonium}}{[(CH_3)_4N]Cl}$$

Le chlorure de tétraméthylammonium en résultant présente toutes les propriétés du sel, car c'est un corps cristallin facilement soluble dans l'eau et se dissociant totalement en ions dans la solution:

$$(CH_3)_4N]Cl = [(CH_3)_4]^+ + Cl^-$$

Le sel se forme en l'occurrence à partir des corps ne contenant ni ions H^+ ni ions OH^-.

3. Comme il a été déjà signalé, la neutralisation se ramène, selon la théorie d'Arrhenius, à la formation des molécules d'eau à partir des ions H^+ et OH^-. Il est pour autant pertinent de se demander de quoi s'inspire-t-on pour assigner à l'eau une place de choix parmi tous les composés présents dans la nature et pour réserver des classes particulières aux acides et aux bases, corps qui se dissocient en ions (H^+ et OH^-) dont est formée l'eau. Là-dessus, une réponse univoque s'impose: l'importance singulière de l'eau tient exclusivement à son abondance sur la Terre.

On peut dire en guise de conclusion que la théorie des acides et des bases due à Arrhenius n'est entièrement valable qu'à condition que la réaction ait pour siège une solution aqueuse. Pour cette raison, l'étude détaillée des processus intervenant sans la mise en jeu d'un solvant, ainsi que des réactions se déroulant dans des milieux non aqueux fit apparaître la nécessité de généraliser cette théorie et de la compléter d'une façon considérable. Il va de soi que toute théorie des acides et des bases qui se voit plus générale doit comprendre la théorie d'Arrhenius à titre de cas particulier.

A l'heure actuelle, on se guide sur plusieurs théories généralisées des acides et des bases, qui ne cessent de se perfectionner. Trois d'entre elles sont les plus répandues: la *théorie des systèmes solvatés*, qui a pour origine les travaux des chimistes américains Cady et Franklin, publiés en 1896-1905; la *théorie protonique des acides et des bases*, énoncée en 1923 par le savant danois Brönsted et le savant anglais Lowry, indépendamment l'un de l'autre; la *théorie électronique* suggérée en 1923 par le physico-chimiste américain Lewis. Quoique ces théories s'inspirent des considérations différentes, elles ne contrarient pas l'une l'autre. Elles envisagent le problème aux points de vue différents; chacune d'elles analyse celles des particularités de l'interaction entre acides et bases qui ne font point l'objet d'une autre théorie. Il s'agit de trois instruments différents aidant à connaître la nature. Le choix de la théorie précise à laquelle on doit s'adresser est dicté par les conditions concrètes découlant du problème scientifique ou technique qui se pose.

Un rôle considérable dans l'élaboration des concepts modernes des acides et des bases appartient aux savants soviétiques Sakhanov, Plotnikov, Izmaïlov, Schattenstein, Oussanovich et autres.

2. Théorie des systèmes solvatés

Rappelons-nous la réaction de dissociation de l'eau:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Les ions H^+ et OH^-, comme tous les autres ions, s'hydratent dans une solution aqueuse. L'hydratation de l'ion hydrogène est différente de celle des autres ions. On dispose de nombreuses données témoignant que l'ion hydrogène réagit énergiquement sur une molécule d'eau:

$$H^+ + H_2O = H_3O^+$$

On peut isoler à l'état cristallin des composés contenant un ion hydroxonium H_3O^+. C'est ainsi qu'une analyse par diffraction de rayons X de l'acide perchlorique hydraté $HClO_4 \cdot H_2O$ a mis en évidence que ce corps n'est autre que le perchlorate d'hydroxonium $[H_3O]^+(ClO_4)^-$. La dissociation propre de l'eau est donc exprimable par l'équation

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

En 1905, Franklin publia un ouvrage dans lequel il exposait les résultats de ses recherches approfondies sur les réactions de différentes substances en milieu d'ammoniac liquide. (L'ammoniac devient liquide à —33 °C.) L'ammoniac NH_3 liquide dissout nombre de composés minéraux; ces solutions présentent une bonne conductibilité électrique, révélant ainsi une dissociation électrolytique. Les études de Franklin, poursuivies dans les travaux d'autres chercheurs, ont mis en évidence une analogie frappante entre les réactions d'électrolytes intervenant en milieu aqueux, d'une part, et en milieu d'ammoniac liquide, d'autre part.

On a ainsi établi que l'ammoniac se dissocie, quoique en proportion infime, en ions:

$$NH_2 \rightleftharpoons H^+ + NH_2^-$$

L'ion hydrogène est solvaté en solution, dès lors, il réagira avec un maximum d'énergie sur une molécule de solvant:

$$H^+ + NH_3 = NH_4^+$$

Il en résulte un ion ammonium, isoélectronique à l'égard de l'ion hydroxonium. C'est un complexe stable, connu depuis longtemps des chimistes. De cette manière, la dissociation propre de l'ammoniac liquide s'écrira pareillement à celle de l'eau:

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

Autant que l'on sache l'ammoniac liquide dissout facilement les métaux alcalins et alcalino-terreux, pour donner des solutions de couleur bleue, douées d'une conductibilité métallique. Toutefois,

ces solutions ne sont pas stables, car elles sont le siège d'une réaction progressive

$$2Me + 2NH_3 = 2MeNH_2 + H_2 \uparrow$$

amide de métal

Si l'on prend en considération la dissociation propre de l'ammoniac, il devient évident que la réaction du métal alcalin avec l'ammoniac est analogue à la réaction de ce métal avec l'eau:

$$2Me + 2H_2O = 2MeOH + H_2 \uparrow$$

hydroxyde de métal

Les amides de métaux résultant de la réaction avec l'ammoniac renferment un ion négatif NH_2^- formé lors de la dissociation propre de l'ammoniac. Il est analogue à l'ion OH^- résultant de la dissociation propre de l'eau. Les amides de métaux sont donc analogues aux hydroxydes. Cette analogie s'amplifie du fait que les ions OH^- et NH_2^-, de même que les molécules H_2O et NH_3, sont isoélectroniques.

L'analogie en question n'est point formelle, elle se manifeste dans bien des propriétés. Tout comme les solutions aqueuses d'alcalis, les solutions ammoniacales d'amides présentent une bonne conductibilité électrique due à la dissociation

$$MeNH_2 \rightleftharpoons Me^+ + NH_2^-$$

Dans ces solutions la phénolphtaléine se colore en rouge, l'addition des acides entraîne leur neutralisation. Même la solubilité des amides varie dans le même ordre de succession que la solubilité des hydroxydes: $LiNH_2$ est insoluble, $NaNH_2$, difficilement soluble, KNH_2, $RbNH_2$ et $CsNH_2$, facilement solubles.

Vu ce qui vient d'être exposé, il est permis de conclure que les amides de métaux se comportent en milieu d'ammoniac liquide comme des bases fortes, quoique ces corps ne contiennent pas de groupe OH^-.

Examinons le comportement des acides dans une solution d'ammoniac liquide.

L'addition à l'ammoniac d'un acide quelconque, de l'acide perchlorique, par exemple, provoque aussitôt la réaction de formation d'un sel ammonique

$$NH_3 + HClO_4 = [NH_4]ClO_4$$

perchlorate d'ammonium

Une réaction analogue s'effectue aussi dans une solution aqueuse:

$$H_2O + HClO_4 = [H_3O]ClO_4$$

perchlorate d'hydroxonium

Il est évident qu'en dissolvant dans NH_3 liquide un sel d'ammonium, on aboutira au même résultat que l'on obtient par dissolution de l'acide correspondant : il se forme dans les deux cas une solution de sel ammonique.

Franklin établit que les sels d'ammonium dissous dans l'ammoniac liquide réagissaient sur les amides de métaux comme des acides typiques :

$$KNH_2 + NH_4ClO_4 = KClO_4 + 2NH_3$$

ou

$$2NaNH_2 + (NH_4)_2SO_4 = Na_2SO_4 + 4NH_3$$

Comparons à

$$KOH + HClO_4 = KClO_4 + H_2O$$

ou

$$KOH + (H_3O)ClO_4 = KClO_4 + 2H_2O$$

Les métaux actifs déplacent l'hydrogène dans les solutions des sels ammoniques dans l'ammoniac liquide :

$$Mg + 2NH_4NO_3 = Mg(NO_3)_2 + 2NH_3 + H_2\uparrow$$

Il s'ensuit que dans la solution d'ammoniac liquide les sels ammoniques font office d'acides. La réaction de neutralisation dans l'ammoniac liquide se ramène à l'interaction

$$NH_4^+ + NH_2^- = 2NH_3$$

conduisant aux molécules non dissociées du solvant.

Les règles signalées ont été généralisées dans une nouvelle théorie des acides et des bases, celle des systèmes solvatés.

Selon cette théorie, *l'acide est un corps fournissant en solution ceux des ions positifs qui se forment lors de la dissociation propre du solvant. La base*, toujours selon cette théorie, *est un corps fournissant en solution ceux des ions négatifs qui se forment lors de la dissociation propre du solvant.*

La théorie des systèmes solvatés présente, dans ses grandes lignes, quelques analogies avec la théorie oxygénique de Lavoisier. C'est ainsi que la présence d'hydrogène dans la composition de la molécule n'est nullement considérée comme un caractère distinctif indispensable de l'acide.

Analysons la théorie des systèmes solvatés en nous adressant d'abord, à titre d'exemple, aux réactions intervenant dans l'ammoniac liquide, lesquelles sont actuellement étudiées en détail, pour examiner ensuite sommairement quelques solvants de plus, autres que l'eau. Dans tous les cas où cela est possible nous insisterons sur l'analogie avec les réactions intervenant dans les solutions aqueuses.

Ammoniac liquide. Autant que l'on sache, la réaction des alcalis sur les sels de métaux lourds dans la solution aqueuse conduit à la

précipitation des hydroxydes insolubles. Par exemple :

$$CuSO_4 + 2KOH = Cu(OH)_2 \downarrow + K_2SO_4$$

Dans l'ammoniac liquide il y a précipitation des amides insolubles (les amides de K, Rb et Cs étant, seuls, solubles dans NH_3 liquide). Par exemple :

$$Zn(NO_3)_2 + 2KNH_2 = Zn(NH_2)_2 \downarrow + 2KNO_3$$

Dans la solution aqueuse il y a dans certains cas précipitation des oxydes de métaux, au lieu des hydroxydes, comme c'est le cas de la réaction

$$Hg(NO_3)_2 + 2KOH = HgO \downarrow + 2KNO_3 + H_2O^1$$

Un phénomène analogue peut aussi avoir lieu dans l'ammoniac liquide : on voit alors précipiter les imides ou les nitrures :

$$3HgCl_2 + 6KNH_2 = \underset{\text{nitrure de mercure}}{Hg_3N_2} \downarrow + 6KCl + 4NH_3$$

Certains hydroxydes manifestent dans la solution aqueuse des caractères amphotères ; ils se dissolvent dans un excès d'alcali pour donner des complexes hydroxo. Par exemple :

$$Zn(OH)_2 + 2KOH = K_2[Zn(OH)_4]$$

$$PbO + 2KOH = K_2PbO_2 + H_2O$$

Une dissolution analogue conduisant aux complexes à base d'amide est observée dans l'ammoniac liquide pour les composés correspondants :

$$Zn(NH_2)_2 + 2KNH_2 = K_2[Zn(NH_2)_4]$$

$$PbNH + 2KNH_2 = K_2Pb(NH)_2 + NH_3$$

Les caractères amphotères sont de beaucoup plus fréquents chez les amides que parmi les hydroxydes. C'est ainsi que $Sr(NH_2)_2$ et $AgNH_2$, analogues à $Sr(OH)_2$ et Ag_2O non amphotères, sont, quant à eux, amphotères. Même $NaNH_2$, qui a pour composé analogue NaOH, manifeste des caractères amphotères.

L'*ammoniolyse* qui se produit en milieu d'ammoniac liquide correspond à l'hydrolyse intervenant dans les solutions aqueuses :

$$HgCl_2 + HOH = HgOHCl + HCl$$

et

$$HgCl_2 + HNH_2 = HgNH_2Cl + HCl(NH_4Cl)$$

ou

$$BCl_3 + 3HOH = B(OH)_3 + 3HCl$$

et

$$BCl_3 + 3HNH_2 = B(NH_2)_3 + 3HCl(NH_4Cl)$$

Les réactions similaires à l'hydrolyse ont également lieu dans d'autres solvants non aqueux; on leur réserve un nom générique de *solvolyse*.

NH_3 se dissociant en ions dans un degré de beaucoup plus faible que H_2O, nombre de composés hydrolysables ne subissent point de solvolyse en présence d'ammoniac. On met à profit cette particularité de NH_3 dans les cas où la solvolyse est à éviter. Ainsi, on obtient K_2S anhydre pur en faisant réagir le potassium sur le soufre en milieu de NH_3 liquide, après quoi l'ammoniac est éliminé par chauffage. On ne parvient pas, au contraire, à déshydrater par chauffage le cristallohydrate $K_2S \cdot 5H_2O$ isolé à partir des solutions aqueuses, car on assiste en l'occurrence à l'hydrolyse et le produit final se trouve souillé d'une forte quantité de KOH.

Fluorure d'hydrogène liquide. La dissociation propre du solvant s'écrit

$$2HF \rightleftharpoons H_2F^+ + F^-$$

La molécule HF est isoélectronique par rapport à H_2O, et l'ion F^-, par rapport à l'ion OH^-. Selon la théorie des systèmes solvatés, les fluorures de métaux alcalins font office de bases dans HF anhydre: leur dissociation fait augmenter la concentration en ions F^-. La fonction des acides est remplie par les corps donnant des complexes stables avec les ions fluor — BF_3, SbF_5, etc.; leur dissolution dans HF fait augmenter la concentration en ions H_2F^+:

$$BF_3 + HF = H[BF_4]$$

$$H[BF_4] + HF \rightleftharpoons H_2F^+ + [BF_4]^-$$

ou

$$SbF_5 + HF = H[SbF_6]$$

$$H[SbF_6] + HF \rightleftharpoons H_2F^+ + [SbF_6]^-$$

Il y a aussi des substances qui, en milieu de HF liquide, se comportent en amphotères. Les fluorures d'aluminium et de chrome se rapportent à ce genre de composés. Par exemple:

$$CrF_3 + 3NaF = Na_3[CrF_6]$$

Comparons cette réaction à la réaction analogue intervenant dans la solution aqueuse:

$$Cr(OH)_3 + 3NaOH = Na\ [Cr(OH)_6]$$

D'autre part,

$$Na_3[CrF_6] + 3H[BF_4] \rightarrow CrF_3 \downarrow + 3Na[BF_4] + 3HF$$

Cette réaction est analogue à une autre, intervenant en milieu aqueux:

$$Na_3[Cr(OH)_6] + 3HCl \rightarrow Cr(OH)_3 \downarrow + 3NaCl + 3H_2O$$

En milieu de HF liquide, l'acide $H[SbF_6]$ dissout de nombreux métaux, dont le cuivre.

Il est à noter que la force des acides dans la série $H[PF_6]$—$H[AsF_6]$—$H[SbF_6]$ va croissant dans HF anhydre, alors que pour la série correspondante des acides oxygénés dans les solutions aqueuses elle accuse un déclin.

Bromure d'antimoine fondu. La dissociation propre du solvant (F = 97 °C) s'écrit

$$SbBr_3 \rightleftharpoons SbBr_2^+ + Br^-$$

Au sein de ce solvant, les bromures des métaux alcalins et NH_4Br font office de bases, leur dissociation fournissant des ions brome:

$$KBr \rightleftharpoons K^+ + Br^-$$

$AlBr_3$ fera office d'acide, étant donné que

$$SbBr_3 + AlBr_3 = [SbBr_2]^+ \mid [AlBr_4]^-$$

La réaction de neutralisation s'écrira:

$$K^+ \mid Br^- + [SbBr_2]^+ \mid [AlBr_4]^- = K^+ \mid [AlBr_4]^- + SbBr_3$$

Il en résulte des molécules non dissociées du solvant.

Anhydride nitroso-nitrique (tétroxyde d'azote) liquide. Ce composé devient liquide à 21,15 °C. La dissociation propre s'écrit:

$$N_2O_4 \rightleftharpoons \underset{\text{ion nitrosyle}}{NO^+} + \underset{\text{ion nitrate}}{NO_3^-}$$

Le solvant en question réagit avec de nombreux métaux, la réaction se déroulant schématiquement comme suit:

$$Me + N_2O_4 \rightarrow Me(NO_3)_n + NO$$

Comparons:

$$Me + HOH \rightarrow Me(OH)_n + H_2$$

La réaction des métaux sur N_2O_4 anhydre trouve actuellement de larges applications dans la synthèse de nitrates anhydres que l'on ne parvient pas à préparer par d'autres méthodes. C'est ainsi que l'on prépare les nitrates anhydres de zinc, de cuivre, de béryllium, etc.

La réaction d'un métal sur N_2O_4 se voit souvent sensiblement freiner du fait de la formation sur la surface d'un film de nitrate, les sels étant difficilement solubles dans N_2O_4 en vertu de la faible valeur de ε dudit solvant. Afin d'accélérer la réaction, on dilue N_2O_4 avec des solvants à forte valeur de ε tels que le nitrométhane ou l'acétate d'éthyle, ou bien on engage dans la réaction, au lieu du métal, son carbonyle, comme c'est le cas de la réaction

$$Mn_2(CO)_{10} + 4N_2O_4 \rightarrow 2Mn(NO_3)_2 + 4NO + 10CO$$

On a étudié jusqu'à présent beaucoup de solvants pouvant être le siège des réactions interprétables par la théorie des systèmes solvatés. L étude de ces réactions a permis de découvrir une quantité énorme de composés nouveaux, parfois tout à fait dissemblables des corps « classiques » que les chimistes se sont habitués à rencontrer dans leur pratique. On constate donc que, si la chimie minérale du XIXe siècle fut essentiellement représentée par la chimie des solutions aqueuses, on a à l'heure actuelle une multitude de « chimies » différentes dont chacune promet de déceler une diversité de composés au moins comparable à celle décrite par la chimie minérale du passé. Ces résultats sont capitaux pour l'évolution des concepts théoriques comme pour la résolution de nombreux problèmes appliqués; on en reparlera plus en détail en fin du présent chapitre.

Bien que la théorie des systèmes solvatés donne un schéma unique pour un grand nombre de réactions intervenant dans les solutions non aqueuses, elle ne tient pas compte de toutes les particularités des réactions entre acides et bases. La portée limitée de cette théorie tient essentiellement à ce qui suit.

1. La théorie des systèmes solvatés divise les corps en acides et bases en partant de la dissociation propre du solvant. Toutefois, dans bien des cas la réaction d'un acide avec une base ne nécessite aucun milieu spécial. C'est ainsi que l'ammoniac réagit sur le chlorure d'hydrogène aussi bien en phase gazeuse qu'en milieu de solvants apolaires (benzène, etc.) où la désintégration des corps en ions ni la formation d'un système solvaté avec le solvant n'ont point lieu.

2. Etant donné que dans la théorie des systèmes solvatés toute réaction de neutralisation se ramène à la formation des molécules non dissociées du solvant, le résultat capital de l'interaction de l'acide avec la base, à savoir la formation du sel, est considéré comme un phénomène pour ainsi dire secondaire.

La théorie protonique des acides et des bases est dénuée du premier des inconvénients indiqués.

3. Théorie protonique

Nous avons déjà indiqué plus haut que l'on n'a aucune raison de considérer l'eau comme une substance singulière parmi les autres composés chimiques. Toutefois, un des ions entrant dans la composition de l'eau, à savoir l'ion hydrogène, mérite d'être mis à part et opposé à tous les autres, car c'est l'unique ion dépourvu de couches électroniques. Le proton est à peu près 10 000 fois plus petit que les autres ions. Il présente toute une gamme de propriétés singulières, à savoir une mobilité exceptionnelle, la faculté de pénétrer loin dans les couches électroniques des autres ions et molécules, l'aptitude à produire un lien chimique (liaison hydrogène), etc.

Etant donné que l'on a réservé une classe particulière aux réactions mettant en jeu la transition électronique, c.-à-d. aux réactions d'oxydo-réduction (voir *Partie II, Ch. V*), on a aussi intérêt à classer dans une catégorie particulière les phénomènes mettant en jeu un autre corpuscule élémentaire qu'est le proton.

Ces considérations sont à l'origine de la théorie protonique des acides et des bases.

Selon cette théorie, *l'acide est toute particule (molécule ou ion) cédant un proton. La base est toute particule (molécule ou ion) captant un proton.*

Les définitions ainsi formulées risquent de paraître un peu insolites, car les acides comme les bases comprendront alors non seulement des molécules neutres mais aussi des ions. C'est ainsi que l'ion carbonate, selon la théorie protonique, sera classé parmi les bases, car, dans la solution aqueuse, il donne facilement lieu à la réaction

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^-$$

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$$

Rappelons-nous pourtant que les chimistes n'ont appris à distinguer la soude Solvay (carbonate de sodium)—Na_2CO_3—d'avec la soude caustique—NaOH— qu'il y a relativement peu de temps, ce qui a laissé ses traces dans la terminologie.

Selon la théorie protonique, les acides peuvent être de trois types:

1) acides neutres constitués de molécules neutres, tels que

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$

et

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$$

2) acides anioniques constitués d'ions négatifs, tels que

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$$

et

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$$

3) acides cationiques constitués d'ions positifs, tels que

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$

et

$$H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$$

Parmi les acides cationiques on classe également les ions hydratés des métaux polyvalents, notamment l'ion aluminium hydraté. Autant que l'on sache (p. 228), les sels d'aluminium ont en solution une réaction acide due au phénomène

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5OH]^{2} + H^+ \quad (K_a = 1{,}12 \cdot 10^{-5})$$

Nombre de complexes, tels que

$$[Pt(NH_3)_5H_2O]^{4+} \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_5OH]^{3+} + H^+$$

ou

$$[PtCl_4(H_2O)_2]^0 \rightleftharpoons [PtCl_4(OH)_2]^{2-} + 2H^+$$

appartiennent aux acides. On peut aussi établir une classification analogue pour les bases qui se subdiviseront alors en bases neutres (H_2O, NH_3, $C_6H_5NH_2$), bases anioniques (Cl^-, OH^-, NO_3^-), bases cationiques ($H_2N—NH_3^+$). Les anions des polyacides seront amphotères.

Les solvants du type de l'eau et de l'ammoniac liquide sont eux aussi, selon la théorie protonique, des substances amphotères. Par exemple :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Dans ce processus l'eau engendre un proton, ce qui, corollairement, nous porte à la considérer comme un acide. Toutefois, dans la réaction

$$H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$$

la molécule d'eau capte un proton, d'où il s'ensuit qu'elle est en l'occurrence une base.

Toute réaction de détachement de proton se traduit, schématiquement selon la théorie protonique, comme suit :

$$\text{acide} \rightleftharpoons \text{base} + H^+$$

La base et l'acide intervenant dans un tel processus s'appellent *conjugués*. Ainsi, l'ion HSO_4^- est une base conjuguée à l'acide H_2SO_4, et l'ion H_3O^+ est un acide conjugué à la base H_2O.

La théorie protonique explique la nature basique des composés organiques tels que les amines, les éthers, les cétones et les thioéthers. S'additionnant d'un proton au moyen d'une liaison du type donneur-accepteur, les composés énumérés forment ce qu'on appelle *cations « onium »*, qui sont des acides conjugués :

$$-\!\!\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{N}}\!: + H^+ \rightleftarrows -\!\!\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{\overset{+}{N}}}\!:H \qquad \rangle C=\ddot{O}: + H^+ \rightleftarrows \rangle C=\ddot{O}^+:H$$

$$\rangle \ddot{O}: + H^+ \rightleftarrows \rangle \overset{+}{\ddot{O}}:H \qquad \rangle \ddot{S}: + H^+ \rightleftarrows \rangle \overset{+}{\ddot{S}}:H$$

Il est admis de diviser les solvants en protolytiques et aprotiques. Cette classification est fondée sur la nature de leur participation à l'équilibre acide-base.

Les *solvants protolytiques* sont de nature acide (HCOOH, CH_3COOH, H_2SO_4, etc.). Leur propre ionisation fournit des ions lyonium de formule SH^+ où S est la molécule de solvant. Par exemple :

$$2CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-$$

Les solvants protolytiques peuvent s'additionner de protons, mais la faculté d'en céder est de beaucoup plus prononcée chez eux. Comparons à cet égard la réaction de l'acide acétique avec NH_3 et HCl:

$$CH_3COOH + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + CH_3COO^-$$
$$CH_3COOH + HCl \rightleftarrows CH_3COOH_2^+ + Cl^-$$

La première de ces réactions s'effectue à fond, la seconde est réversible.

Les *solvants aprotiques* (benzène, toluène, CCl_4, dichloréthane, etc.) sont chimiquement passifs. La faculté de capter ou céder les protons est très faiblement prononcée chez eux.

Signalons les facteurs influençant les propriétés acides et basiques des corps.

La force d'un acide se traduit par la constante de dissociation de celui-ci. On indique généralement, au lieu des grandeurs K_a, leurs logarithmes pris avec le signe contraire, que l'on désigne par pK_a (l'indice « a » provient du mot d'acide).

La force des acides est tributaire de la nature du solvant. C'est ainsi que le chlorure d'hydrogène dissous dans le benzène ne transmet presque pas le courant électrique, alors que la solution aqueuse de HCl est un acide fort. A la différence du benzène, l'eau ionise intensivement les molécules de chlorure d'hydrogène. On a prouvé que les acides eux-mêmes ne subissent aucune ionisation en solution et que le phénomène est dû aux produits de leur réaction avec le solvant. Par exemple:

$$HCl + H_2O \rightarrow H_2O \cdot HCl \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

La question de l'influence qu'exerce le solvant sur la force des acides et des bases sera envisagée plus loin (pp. 243 à 245).

Les propriétés acides et basiques des substances sont également fonction de la structure de la molécule et de l'influence mutuelle des atomes et groupes d'atomes dans la molécule.

L'influence mutuelle des atomes et groupes d'atomes dans la molécule, qui est responsable de la redistribution de la densité électronique, est appelée *effet inductif* (désigné comme *effet* $\pm I$). Les substituants possédant un effet $+I$ repoussent vers l'hydrogène le doublet électronique qui assure leur liaison, ce qui compromet l'aptitude de l'ion H^+ au détachement. Ainsi, en cas d'acides carboxyliques subissant un déplacement de la densité électronique sous l'effet d'un substituant X doué de l'effet $+I$, le phénomène est exprimable par la notation suivante:

```
           ↷Ö:
          //
X ⟶ C
          ↘ ..
            O ⟶ H
            ..
```

où les flèches indiquent le déplacement des électrons. L'effet $+I$ est observé chez les atomes N, O, S, le maximum de cet effet étant d'ailleurs manifesté par N, et le minimum, par S.

Plus grand est le nombre de groupements méthyliques fixés à l'atome de carbone, plus marqué sera l'effet $+I$ manifesté par le substituant, lequel va croissant dans la série $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-C(CH_3)_3$. La série d'acides qui va suivre vient confirmer cette règle (les chiffres entre parenthèses donnent les valeurs de pK_a dans la solution aqueuse): $H-COOH$ (3,7), CH_3-COOH (4,7), CH_3CH_2-COOH (4,9), $(CH_3)_3C-COOH$ (6,0).

Les substituants possédant un effet $-I$ attirent les nuages électroniques d'autres atomes, ce qui facilite le détachement de l'ion hydrogène:

```
            ↷Ö
X ←— C⫽
         ↖Ö—→H
```

Plus haute est l'électronégativité des substituants X, plus fortement ils attireront les électrons. Notamment, les dérivés halogénés de l'acide acétique sont notablement plus forts que l'acide acétique lui-même (entre parenthèse figurent les valeurs de pK dans la solution aqueuse): CH_3COOH (4,7), FCH_2-COOH (2,7), $ClCH_2-COOH$ (2,9), $BrCH_2-COOH$ (2,9), ICH_2-COOH (3,0).

L'atténuation de l'influence de l'effet inductif au fur et à mesure de l'éloignement de l'atome de halogène par rapport au carboxyle peut être mise en relief en comparant les forces des acides chlorobutyriques:

Acide butyrique

$$CH_3-CH_2-CH_2-COOH, \quad pK = 4{,}8$$

Acide α-chlorobutyrique

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-COOH, \quad pK = 2{,}8$$

Acide β-chlorobutyrique

$$CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH, \quad pK = 4{,}0$$

Acide γ-chlorobutyrique

$$ClCH_2-CH_2-CH_2-COOH, \quad pK = 4{,}5$$

Dans la solution aqueuse, la force de la base R_3N est déterminée par l'importance du déplacement, de gauche à droite, de l'équilibre

$$R_3N\!: + H_2O \rightleftarrows R_3\overset{+}{N}\!: H + HO^-$$

Les propriétés alcalines de la solution, d'une base sont dues aux ions HO^- formés. Pour la réaction en question on peut écrire une expression traduisant la constante d'équilibre (ou la constante de basicité):

$$K_b = \frac{[R_3\overset{+}{N}H][HO^-]}{[R_3N]}$$

(l'indice b provient du mot de base; la formule ne comprend pas la concentration équilibrée de l'eau, puisque H_2O est présente en forte proportion et la concentration en est constante).

Dans la pratique, on ne recourt guère aux grandeurs K_b pour les bases et l'on fait d'habitude usage des valeurs de pK_b qui sont numériquement égales à $-\lg K_b$. Moins grande est la valeur de pK_b, plus forte sera la base.

La force d'une base peut également être évoluée au moyen de la grandeur pK_a, en examinant à cet effet l'équilibre du détachement d'un proton d'avec l'atome qui le retient. Par exemple:

$$R_3\overset{+}{N}H + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + R_3N$$

Ici on a

$$K_a = \frac{[H_3O^+][R_3N]}{[R_3\overset{+}{N}H]}$$

S'il s'agit des solutions aqueuses, les grandeurs pK_a et pK_b se trouvent être en rapport avec la valeur du produit ionique de l'eau (pK_s = 14,00 à 25 °C) par l'équation

$$pK_a + pK_b = 14{,}00.$$

Des relations analogues sont aussi valables pour les solutions non aqueuses.

Les propriétés basiques des amines varient selon que la paire d'électrons non partagée, formant la liaison du type donneur-accepteur, occupe une telle ou telle orbitale. Pour une même accessibilité stérique de la paire d'électrons non partagée, la force de la base ira décroissant dans la série

$$\geq N\!: \text{ (orbitale } sp^3\text{)}, \quad =N\!: \text{ (orbitale } sp^2\text{)}, \quad \equiv N\!: \text{ (orbitale } sp\text{)}$$

Au sein d'un solvant neutre tel que la chloroforme les méthylamines se rangeront, par ordre d'augmentation de leur force basique, de la

manière suivante:

$$NH_3, \quad CH_3 \rightarrow NH_2, \quad \begin{matrix} CH_3 \searrow \\ \quad NH, \\ CH_3 \nearrow \end{matrix} \quad \begin{matrix} CH_3 \searrow \\ CH_3 \rightarrow N \\ CH_3 \nearrow \end{matrix}$$

(base faible) (base forte)

Les flèches indiquent l'effet inductif du groupement méthylique. L'ordre de succession sus-indiqué est sujet à des variations, lorsqu'il y a une interaction intensive du solvant avec la substance. Ainsi, dans la solution aqueuse les molécules d'eau interagissent énergiquement avec les atomes d'hydrogène appartenant au groupement aminé, pour donner des liaisons hydrogène. La conséquence en est la variation de la basicité des amines énumérées (entre parenthèses sont données les pK_b): NH_3 (4,75), CH_3NH_2 (3,36), $(CH_3)_2NH$ (3,23) et $(CH_3)_3N$ (4,20).

La *dissociation propre* du solvant, intervenant parallèlement au détachement du proton, joue un rôle important dans la théorie protonique. Ecrivons cette réaction pour quelques-unes des substances, tout en tenant compte que l'ion hydrogène — proton — qui prend naissance se mettra tout de suite, en vertu de sa taille extrêmement petite, à s'incorporer dans les couches électroniques de la molécule de solvant, pour donner un ion du type hydroxonium, à savoir l'*ion lyonium*; l'ion négatif qui se forme simultanément s'appelle *lyata*.

Eau:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Ammoniac liquide:

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

Fluorure d'hydrogène liquide:

$$2HF \rightleftharpoons H_2F^+ + F^-$$

(nous avons déjà rencontré ces réactions lors de l'étude de la théorie des systèmes solvatés).

Acide acétique:

$$2CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-$$

Acide sulfurique:

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

La mesure quantitative de la dissociation (ionisation) * propre du solvant est la *constante d'autoprotolyse* (un autre nom en est *produit ionique d'autoprotolyse*). Autant que l'on sache, pour l'eau le

* « Ionisation » est un terme plus rigoureux, étant donne que la dissociation peut ne pas être électrolytique.

produit des concentrations en ions hydrogène et en ions hydroxyde, à une température donnée, est une grandeur constante appelée *produit ionique de l'eau* (voir. p. 198). Compte tenu que l'ion hydrogène existe dans la solution aqueuse sous forme de l'ion H_3O^+, la formule du produit ionique de l'eau s'écrira ainsi :

$$[H_3O^+]\ [OH^-] = K_e$$

Il est logique qu'une relation analogue, découlant de la loi d'action de masse, sera aussi valable pour tous les autres solvants :

$$[\text{lyonium}]\ [\text{lyata}] = K_s;$$

K_s étant la constante d'autoprotolyse du solvant.

La grandeur de K_s peut être trouvée en mesurant la conductibilité électrique du solvant. Il va de soi que plus forte est l'ionisation propre du solvant, plus haute en sera l'acidité. Tout comme dans le cas des constantes de dissociation, on indique généralement pour les constantes d'autoprotolyse K_s leurs logarithmes pris avec le signe contraire, que l'on désigne par pK_s. Le *Tableau 18* donne les

Tableau 18

pK_s de certains solvants à 25 °C

Corps	pK_s	Corps	pK_s
H_2O	14,00	CH_3OH	16,7
NH_3 (à −33,4 °C)	22,0	C_2H_5OH	19,1
CH_3COOH	12,6	HF	11,7
HCOOH	6,2	CH_3CN	19,5
H_2SO_4	3		

valeurs de pK_s pour certains solvants.

Autant que l'on sache, l'ionisation propre de l'eau est à l'origine de l'hydrolyse que subissent les corps dans la solution aqueuse (voir p. 214). Par exemple :

$$NaCH_3COO + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + Na^+ + OH^-$$

D'une manière analogue, l'ionisation propre des solvants autres que l'eau provoque la solvolyse des substances dissoutes. Par exemple :

$$NaCH_3COO + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOH + Na^+ + C_2H_5O^-$$

Selon les conceptions exposées plus haut, l'hydrolyse de l'ion ammonium se déroule d'après l'équation

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$$

Sa solvolyse en milieu d'alcool se produit d'une façon similaire:

$$NH_4^+ + C_2H_5OH \rightleftarrows NH_3 + C_2H_5OH_2^+$$

ion éthoxonium

Il est évident que plus forte est l'ionisation propre du solvant, c.-à-d. plus grande est la constante d'autoprotolyse, plus élevé sera le degré de solvolyse. C'est ainsi que dans la solution aqueuse les sels de l'acide nitrique ne subissent aucune hydrolyse, alors qu'en milieu d'acide acétique anhydre on observe une solvolyse intensive:

$$NO_3^- + CH_3COOH \rightleftarrows HNO_3 + CH_3COO^-$$

ou

$$KNO_3 + CH_3COOH \rightleftarrows HNO_3 + K^+ + CH_3COO^-$$

La solvolyse des sels dissous dans l'acide sulfurique anhydre est encore plus énergique:

$$KNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows HNO_3 + K^+ + HSO_4^-$$

Dans ce milieu la totalité des sels, sans aucune exception, subissent une solvolyse poussée.

Une autre caractéristique importante du solvant dans la théorie de Brönsted est l'*affinité au proton.* Elle se reflète dans l'énergie qui se dégage lors de la solvatation du proton dans un solvant donné. Plus importante est l'affinité au proton, plus marquées sont les propriétés basiques du solvant.

A l'heure actuelle, les valeurs précises des énergies de solvatation du proton ne sont connues pour aucun solvant. Etant donné que le proton se lie par la liaison la plus solide à une seule molécule de solvant pour donner l'ion lyonium, il est évident que la majeure partie de l'énergie de solvatation est mise en jeu dans ce processus. La détermination de cette fraction d'énergie se montre un problème moins délicat que l'établissement de l'énergie totale de solvatation du proton. Elle est d'ailleurs connue pour certaines molécules. Ainsi, pour les réactions

$$H_2O(g) + H^+(g) = H_3O^+(g), \quad \Delta G^\circ = -162{,}7 \text{ kcal}$$
$$NH_3(g) + H^+(g) = NH_4^+(g), \quad \Delta G^\circ = -189{,}1 \text{ kcal}$$

Comme on le voit, la molécule d'ammoniac réagit de beaucoup plus énergiquement avec le proton que la molécule d'eau.

Malgré le fait que les valeurs absolues de l'affinité protonique sont encore inconnues, l'ordre de leur variation avec le passage d'un solvant à un autre est établi avec suffisamment de précision. On trouvera ci-après plusieurs solvants rangés par ordre de décroissement de leur affinité au proton: NH_3, N_2H_4, H_2O, C_2H_5OH, HCN, H_2S, CH_3COOH, HCOOH, HF, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$.

Il en découle que l'affinité au proton varie à peu près dans l'ordre inverse à celui de la variation des constantes d'autoprotolyse. Néanmoins, cette règle est assez approchée. C'est ainsi que le benzène C_6H_6 et autres hydrocarbures ont un produit ionique infinitésimal, car ces substances ne se dissocient pas en ions, mais l'affinité au proton est elle aussi peu élevée.

Les substances s'additionnant facilement de protons sont appelées *protophiles* (NH_3, N_2H_4, etc.), celles qui en perdent facilement, *protogènes* (HF, HNO_3, etc.). Les composés capables tant de capter que de prendre des protons sont appelés *amphiprotiques* (H_2O, CH_3OH, etc.).

La série des corps présentée ci-dessus et traduisant la variation de l'affinité au proton permet de tirer des conclusions importantes sur la manifestation des propriétés acides et basiques dans différents solvants.

C'est l'ammoniac liquide qui possède la plus grande affinité au proton. Pour cette raison, la dissolution dans celui-ci de tout corps susceptible de céder des protons aura pour effet leur addition à la molécule NH_3:

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+$$

c.-à-d. que tout corps apte à céder des protons réagira au sein d'ammoniac liquide comme un acide. Si, par exemple, on y dissout de l'eau, il y a aura réaction

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$$

L'eau dissoute dans l'ammoniac liquide se comportera comme un acide assez fort : elle sera facilement titrable par une solution de base. Souvenons-nous qu'au sein d'ammoniac liquide la fonction de base est remplie par les amides de métaux alcalins.

Les substances qui, dans la solution aqueuse, se comportent comme des acides faibles deviendront dans l'ammoniac liquide des acides forts. Par exemple :

$$HCN + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + CN^-$$

Tel est le cas de CH_3COOH, H_2S, HF, etc.

Bien plus, des substances qui ne manifestent point de propriétés acides dans la solution aqueuse, telles que les alcools, se comporteront en milieu de NH_3 liquide comme des acides :

$$C_2H_5OH + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + C_2H_5O^-$$

La solution d'alcool éthylique dans l'ammoniac liquide est, tout comme un acide, titrable par l'amide de potassium. Même les hydrocarbures dissous dans NH_3 liquide manifestent des propriétés acides

faibles:

$$C_2H_6 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + C_2H_5^-$$
éthane

$$C_2H_4 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + C_2H_3^-$$
éthylène

$$C_6H_6 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + C_6H_6^-$$
benzène

En milieu d'ammoniac liquide, les hydrocarbures sont titrables à la manière des acides par une solution de potassium métallique; il y a alors réaction

$$2NH_4^+ + 2K = 2K^+ + 2NH_3 + H_2\uparrow$$

Les propriétés acides des substances se manifestent donc plus fortement en milieu d'ammoniac liquide que dans l'eau. Les acides qui sont forts dans la solution aqueuse (H_2SO_4, HCl, HNO_3, etc.) le resteront aussi dans l'ammoniac liquide (la force de ces acides s'en verra même légèrement diminuer du fait que la permittivité de l'ammoniac est inférieure à celle de l'eau, ce qui empêche la dissociation en ions). D'autre part, les acides qui sont faibles dans la solution aqueuse, tels que H_2S, HCN, etc., acquerront en milieu d'ammoniac liquide à peu près la même force que H_2SO_4, HCl, HNO_3, etc. Il s'ensuit qu'au sein d'ammoniac liquide les différences de force entre les acides se trouvent effacées. Ce phénomène tient à la grande affinité de l'ammoniac au proton.

L'eau est elle aussi douée d'une grande affinité au proton (quoique inférieure à celle de NH_3), si bien que dans la solution aqueuse les différences entre les acides s'effacent de la même manière, cette égalisation étant, il est vrai, moins marquée qu'en milieu d'ammoniac liquide. Dans la solution aqueuse, HCl, HBr, HI, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$, etc., sont des acides de forces sensiblement égales: leurs degrés de dissociation atteignent pratiquement 100 % dans les solutions étendues.

Les solvants dans lesquels on voit s'effacer les différences entre les forces des acides (ou des bases) s'appellent *solvants niveleurs*.

Les solvants niveleurs pour les acides seront les corps à grande affinité au proton, tels que l'ammoniac et ses dérivés organiques, l'hydrazine, l'eau.

Envisageons maintenant les phénomènes pouvant intéresser les acides et les bases dans un milieu possédant une bien moindre affinité au proton que celle de l'ammoniac liquide et de l'eau, comme c'est le cas de l'acide acétique anhydre.

Dans l'acide acétique le proton est très faiblement solvaté, aussi la dissociation des acides dans ce solvant se trouve-t-elle entravée. Les acides qui sont forts dans la solution aqueuse seront faibles dans

l'acide acétique. Le *Tableau 19* présente les constantes de dissociation de certains acides en milieu de CH_3COOH anhydre.

Tableau 19

Constantes de dissociation de certains acides dans CH_3COOH à 20 °C

Acide	K_{diss}	Acide	K_{diss}
$HClO_4$	$1,6\cdot10^{-6}$	H_2SO_4	$6\cdot10^{-9}$
HBr	$4\cdot10^{-7}$	HNO_3	$4,2\cdot10^{-10}$
HCl	$1,4\cdot10^{-9}$		

En milieu d'acide acétique, tous ces acides sont faibles, mais pas au même point. Dans la solution aqueuse, $HClO_4$ et HNO_3 sont des acides forts dans une égale mesure, alors qu'au sein de CH_3COOH anhydre l'acide nitrique est à peu près 4000 fois plus faible que l'acide perchlorique. Les différences entre les forces des acides deviennent donc plus appréciables dans ce dernier milieu.

Les solvants qui favorisent la manifestation des différences entre les forces des acides (ou des bases) s'appellent *solvants différenciateurs.*

L'aptitude des solvants à produire un effet différenciateur joue un grand rôle dans la pratique. Elle offre la possibilité, par un choix judicieux d'un solvant approprié, autre que l'eau, d'identifier et de séparer des substances qui, dans la solution aqueuse, révèlent un comportement à peu près identique.

A titre d'exemples de solvants différenciateurs pour les acides on peut citer CH_3COOH, C_2H_5OH, $CH_3—CO—CH_3$ (acétone) et d'autres solvants organiques possédant une affinité au proton inférieure à celle de l'eau.

Examinons le comportement des bases en milieu d'acide acétique anhydre.

En vertu de la grande constante d'autoprotolyse de ce solvant, tous les composés aptes à capter un proton effectueront cette réaction. De ce fait, toutes les bases acquerront la même force dans l'acide acétique anhydre (bien que cette force ne soit pas très élevée par suite de la faible permittivité du solvant: $\varepsilon = 6$). C'est ainsi que dans la solution aqueuse l'ammoniaque est une base nettement plus forte que l'hydroxyde de plomb (IV); dans l'acide acétique la différence entre leurs forces sera de beaucoup moins importante.

En milieu d'acide acétique l'eau sera une base assez forte:

$$H_2O + CH_3COOH \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

Dans ce solvant, l'eau est titrable à la manière d'une base, notamment par l'acide perchlorique

$$H_3O^+ + CH_3COO^- + H^+ + ClO_4^- \rightarrow CH_3COOH + H_3O^+ + ClO_4^-$$

Le point équivalent d'un tel titrage peut être déterminé par différentes méthodes physico-chimiques, notamment d'après la variation de la conductibilité électrique de la solution.

De cette manière, si l'acide acétique anhydre est un solvant différenciateur pour les acides, il sera un solvant niveleur pour les bases.

Examinons le comportement des bases et des acides dans les solvants possédant une affinité au proton encore moindre que l'acide acétique, à savoir dans H_2SO_4, HF et $HClO_4$ anhydres.

Dans ces solvants l'existence des acides est inconcevable (à l'exception de l'acide perchlorique dans H_2SO_4 et dans HF). Les molécules de ces solvants sont inaptes à arracher un proton aux autres molécules. D'autre part, la quasi-totalité des corps hydrogénés seront des bases dans ces solvants. C'est ainsi que CH_3COOH et HNO_3 seront des bases dans le fluorure d'hydrogène liquide:

$$HF + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + F^-$$
$$HF + HNO_3 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + F^-$$

Avec l'acide perchlorique, ces corps réagiront comme s'ils étaient des bases:

$$H_2NO_3^+ + F^- + H^+ + ClO_4^- = HF + H_2NO_3^+ + ClO_4^-$$

En milieu de HF anhydre l'eau deviendra une base forte:

$$H_2O + HF \rightarrow H_3O^+ + F^-$$

Il en sera de même pour les alcools, notamment l'éthanol:

$$C_2H_5OH + HF \rightarrow C_2H_5OH_2^+ + F^-$$

La solution d'éthanol dans HF est facilement titrable par l'acide perchlorique.

Même les hydrocarbures dans HF anhydre seront des bases. Par exemple:

$$\underset{\text{éthylène}}{C_2H_4} + HF \rightleftarrows C_2H_5^+ + F^-$$

Ils sont titrables par l'acide perchlorique.

Tels sont les quelques exemples, pour ne citer qu'eux, qui mettent en lumière la théorie protonique des acides et des bases. Si la théorie des systèmes solvatés peut être considérée comme une renaissance, à un plus haut niveau, de la théorie oxygénique de Lavoisier, la théorie protonique est le développement de la théorie hydrogénique des acides due à Von Liebig. De toutes les théories des acides et des bases, la théorie protonique est la mieux étudiée au point de vue quantitatif; à cet égard, une contribution importante a été apportée par les savants soviétiques, surtout par Izmaïlov. Beaucoup de chimistes considèrent que cette théorie présente le plus de perfection.

4. Théorie électronique

Selon la théorie électronique, *la base est un corps fournissant les paires d'électrons pour la formation de la liaison chimique, autrement dit un donneur de paires d'électrons*; *l'acide est un corps captant les paires d'électrons*, autrement dit un *accepteur de paires d'électrons.* L'interaction acide-base consiste, selon la théorie électronique, dans la formation de la liaison donneur-accepteur (dite liaison de coordinance ou de coordination). La réaction entre un acide et une base fournit un produit du type de sel, appelé *composé d'addition.* Les produits d'addition se prêtent habituellement à l'isolement sous forme de produits individuels.

Voici quelques exemples des réactions qui, selon la théorie électronique, représentent l'interaction acide-base:

$$\underset{\text{base}}{\begin{array}{c}\mathrm{H}\\ \mathrm{H{:}\underset{\cdot\cdot}{N}{:}}\\ \mathrm{H}\end{array}} + \underset{\text{acide}}{\mathrm{H{:}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{Cl}}{:}}} \rightarrow \left[\begin{array}{c}\mathrm{H}\\ \mathrm{H{:}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}{:}H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right]^{+} \mathrm{{:}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{Cl}}{:}^{-}}$$

$$\underset{\text{base}}{(CH_3)_3N{:}} + \underset{\text{acide}}{BCl_3} = (CH_3)_3N{:}BCl_3$$

$$\underset{\text{base}}{(\mathrm{H{:}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}{:}})^-} + \underset{\text{acide}}{H^+} = \mathrm{H{:}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}{:}H}$$

$$\underset{\text{base}}{\begin{array}{c}(C_2H_5){:}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}{:}\\ (C_2H_5)\end{array}} + \underset{\text{acide}}{BF_3} = \begin{array}{c}(C_2H_5){:}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}{:}BF_3\\ (C_2H_5)\end{array}$$

$$\underset{\text{acide}}{\begin{array}{c}{:}\ddot{O}{:}\\ {:}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}{:}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}\\ {:}\underset{\cdot\cdot}{O}{:}\end{array}} + \underset{\text{base}}{\begin{array}{c}{:}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}{:}H\\ H\end{array}} = H_2^+\left[\begin{array}{c}{:}\ddot{O}{:}\\ {:}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}{:}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{S}}{:}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}{:}\\ {:}\underset{\cdot\cdot}{O}{:}\end{array}\right]^{2-}$$

$$\underset{\text{acide}}{Ag^+} + \underset{\text{base}}{2{:}NH_3} = [Ag({:}NH_3)_2]^+$$

La paire d'électrons assurant la liaison donneur-accepteur peut être déplacée dans différentes mesures vers un des atomes. Dans le cas extrême, où le déplacement est pratiquement total, il y a formation d'un composé ionique NH_4Cl, par exemple). Une telle attraction de la paire d'électrons se produit aussi lors de la combinaison des halogénures d'aluminium aux amines organiques telles que la pyridine (C_5H_5N).

De cette manière, la théorie électronique de Lewis considère la neutralisation dans les solutions aqueuses, la réaction de l'ammoniac sur les halogénures de bore, la complexation, les réactions des anhydrides avec l'eau comme étant des phénomènes similaires. En effet, selon la théorie de la liaison chimique, dans toutes ces transformations les réactions entre particules sont d'une même nature, car elles donnent lieu à l'établissement d'une liaison donneur-accepteur. Les corps servant de donneurs de paires électroniques sont souvent appelés *bases de Lewis*, et les accepteurs de paires électroniques, *acides de Lewis* ou *L-acides*. La plupart des cations sont des acides de Lewis, et la majorité des anions sont des bases de Lewis. Les sels sont des complexes acide-base types. Comme on le voit, dans la théorie de Lewis la question des acides et des bases est traitée plus amplement en comparaison des autres théories.

Même dans le réseau cristallin du sel $MgCl_2$ le cation magnésium peut être considéré comme un *L*-acide. Il est entouré de six ions chlore (bases de Lewis). Dans une solution aqueuse diluée les ions Mg^{2+} sont entourés de six molécules d'eau (base) et forment des ions solvatés. Dans ce même solvant, les ions Cl^- sont liés par des ponts hydrogène à des molécules d'eau ; les ions chlore hydratés peuvent être considérés comme des composés d'addition dans lesquels l'eau joue le rôle d'acide.

Les bases de Lewis englobent les substances contenant l'azote aminé (ammoniac, amines aliphatiques et aromatiques, pyridine, etc.) ; les composés oxygénés de formule générale R_2CO où R est un radical organique ou un atome de halogène ; les ions halogène.

Les acides de Lewis comprennent les halogénures de bore, d'aluminium, de silicium, d'étain, de phosphore, d'arsenic, d'antimoine et de beaucoup d'autres éléments, les ions complexants Ag^+, Co^{3+}, Cr^{3+}, Pt^{2+}, etc.

Bien des composés d'addition trouvent des applications pratiques. C'est ainsi que le diéthylate de trifluorure de bore, dont on fait largement usage dans l'industrie, s'obtient à partir de BF_3 gazeux (Eb = —99 °C) et de l'éther diéthylique (Eb = 34,6 °C). Le produit de neutralisation qu'est $(C_2H_5)_2O : BF_3$ bout entre 126 et 129 °C.

Les acides de Lewis se divisent en acides primaires et acides secondaires. Les *acides primaires* sont ceux dont la réaction avec les bases s'effectue instantanément (l'énergie d'activation est en l'occurrence très faible). De ce fait, il suffit de mélanger l'acide primaire avec une base pour que se produise la réaction entre eux. C'est ainsi que HCl et NH_3 réagissent tout de suite. Les *acides secondaires* ne réagissent avec les bases que dans des conditions déterminées (l'énergie d'activation de ces transformations à une valeur élevée).

Les *L*-acides secondaires types sont, par exemple, les aldéhydes, CO_2 et CS_2. Le dioxyde de carbone dissous à la température de —60 C°

dans l'alcool éthylique est peu actif et ne réagit pratiquement pas sur l'éthylate de sodium. Toutefois, à la température de chambre, CO_2, à titre d'acide secondaire de Lewis, réagit avec les ions HO^- pour donner un ion bicarbonate:

```
      ..                    ..
      O:                    O:
  +//                     //..      ..
  C       + :OH⁻  →      C ───── OH
   \  ..     ..            \ ..   ..
    O:⁻                     O:⁻
    ..                      ..
```

Il est possible de présager le comportement des acides et bases de Lewis en se guidant sur les caractéristiques quantochimiques: ordres de liaison, indices de valences libres et charges π-électroniques. La connaissance de ces caractéristiques permet de situer le (ou les) centre(s) réactionnel(s) de la molécule intervenant dans la réaction entre acide et base.

C'est ainsi que pour l'adénine, base hétérocyclique jouant un rôle important dans les phénomènes biologiques, on peut déterminer, à partir des valeurs des charges π-électroniques calculées par la méthode de Hückel (chiffres jouxtant les atomes d'azote), l'ordre de succession dans lequel ces atomes participent à la réaction de neutralisation:

```
1,810    NH2
          |
        //  \___N
1,282  N    ||   ||  1,305
       |    ||   ||
        \\ /  \ /
        N     NH
      1,267  1,593
```

L'atome d'azote ayant la charge π-électronique la plus importante sera le plus basique. Cet atome réagira en premier lieu avec l'acide.

L'éventualité de formation des produits d'addition est tributaire de la configuration des molécules (ou des ions). Ainsi, deux bases: la triéthylamine et la quinuclidine, réagissent l'une aussi facilement que l'autre avec les protons, la petite taille de ces derniers leur permettant de s'approcher sans encombre des atomes d'azote et de se fixer sur eux. En cas de remplacement du proton par un autre acide de Lewis qu'est le triméthylbore $(CH_3)_3B$, le tableau de l'interaction n'est plus le même. La molécule plane de triméthylbore établit facilement la liaison avec l'azote de la quinuclidine, à cause des empêchements stériques, elle n'est pas à même de se fixer solidement sur

l'azote de la triéthylamine:

triéthylamine (entourage pyramidal de l'azote)

triméthylbore (molécule plane)

quinuclidine (entourage pyramidal de l'azote)

A la différence de la théorie protonique, dans la théorie de Lewis la notion de force d'un acide n'intéresse point l'acide tel quel mais se rapporte au couple acide-base. Mettons-le en lumière à l'aide d'exemples. Selon la théorie protonique, NH_3 dans les solutions aqueuses est considéré comme étant une base de beaucoup plus faible que les ions HO^-. Cette assertion se justifie aussi dans la théorie de Lewis si l'on considère la réaction de NH_3 et des ions HO^- avec les ions hydroxonium. Or, si les ions Ag^+ font office de *L*-acide, l'ammoniac sera la base la plus forte. On peut le prouver en confrontant les concentrations en ions argent fournis à la solution par l'hydroxyde d'argent AgOH et par le cation complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$: le complexe se trouve moins dissocié que AgOH. Ces faits sont bien interprétés grâce à la notion d'acides et bases durs et doux.

5. Acides et base durs et doux

Les concepts des acides et bases durs et doux furent énoncés par Pearson (1963). Il divisa tous les acides et bases en deux classes — espèces douces et espèces dures — et formula cette règle: *les acides durs tendent à se combiner (forment des composés plus stables) aux bases dures, alors que les acides doux tendent à se combiner aux bases douces.*

Les caractères distinctifs des acides durs et doux comme des bases des deux espèces sont résumés dans le *Tableau 20*. Notons qu'un seul et même acide ne doit pas nécessairement être doué de tous les caractères énumérés. Cette remarque s'étend aussi aux bases. Les notions « dur » et « doux » ne doivent pas s'identifier aux termes « fort » et « faible ».

La théorie des acides et bases durs et doux prévoit cinq types principaux de réactions entre les composés minéraux et organiques:

1) transfert d'électron, tel que

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

2) transfert de proton, tel que

$$H_3O^+ + NH_3 \rightarrow H_2O + NH_4^+$$

3) réaction entre acide et base s'écrivant sous une forme générale :

$$\underset{\text{acide}}{A} + \underset{\text{base}}{:B} \rightarrow \underset{\text{produit d'addition}}{A{:}B}$$

4) substitution nucléophile (sous une forme générale) :

$$B:' + AB \rightarrow B'A + :B$$

où B:' est une entité nucléophile (anion ou molécule) portant une paire d'électrons non partagée à la faveur de laquelle se produit la nouvelle liaison ; AB, la molécule attaquée par l'entité nucléophile ; :B, groupement éliminé. A titre d'exemples de réactions de substitution nucléophile on peut citer les réactions suivantes :

$$HO^- + (CH_3)_3CCl \rightarrow Cl^- + (CH_3)_3COH$$

$$(CH_3)_3N + (CH_3)_3CCl \rightarrow (CH_3)_3\overset{+}{N}C(CH_3)_3 + Cl^-$$

5) substitution électrophile (sous une forme générale) :

$$A' + BA \rightarrow A'B + A$$

où A est un agent électrophile possédant des couches électroniques inachevées (NO_2^+, SO_3H^+, etc.) et tendant à les compléter ; BA, la molécule attaquée par l'entité électrophile. A titre d'exemple de réaction de substitution électrophile on peut citer la nitration du benzène par les ions nitronium (voir p. 255) :

$$+ NO_2^+ \rightleftharpoons \quad \overset{H \quad NO_2}{+} \quad \xrightarrow{-H^+} \quad NO_2$$

Les acides durs se combinent aux bases dures principalement en mettant en jeu les forces ioniques. Par contre, les acides doux se combinent aux bases douces principalement à la faveur de liaisons covalentes. Pour que la liaison covalente soit stable, les atomes doivent avoir les tailles et les électronégativités de valeurs serrées.

Dans les séries des composés formés par les éléments *d*, la dureté des acides varie suivant le degré d'oxydation. Ainsi, Ni^0 dans le tétracarbonyle de nickel [$Ni(CO)_4$] est un acide doux, Ni (III), un acide dur, alors que Ni^{2+} occupe une position intermédiaire.

Quelques exemples qui vont suivre illustrent la notion d'acides et bases durs et doux.

La nature a sélectionné et conservé dans la croûte terrestre les composés les plus stables ; ainsi, l'aluminium y est présent sous forme d'oxyde, d'hydroxyde et de silicates, le calcium, sous forme

de carbonate (les acides durs se trouvent combinés aux bases dures), alors que le cuivre, le mercure et autres éléments *d* le sont principalement sous forme de sulfures (les acides doux se trouvent combinés aux bases douces).

Les ions iode constituent une base plus douce que les ions chlore, aussi voit-on se déclencher facilement la réaction

$$HgCl_2 + 2KI = HgI_2 + 2KCl$$

suivie de

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

Les ions fluore et chlore sont des bases dures, les premiers étant à cet égard supérieurs aux seconds. Si l'on ajoute les ions fluore à une solution de chlorure de fer (III) de couleur jaune, la coloration de la solution disparaît en vertu de la formation de l'hexafluoroferrate (III), corps incolore stable:

$$FeCl_3 + 6NH_4F = 6NH_4Cl + (NH_4)_3[FeF_6]$$

On utilise souvent les métaux *d* finement divisés (platine, palladium, nickel, etc.) comme catalyseurs des transformations chi-

Tableau 20

Caractéristiques principales et exemples des acides et bases durs et doux

	Base		Acide	
	Caractère distinctif	Exemples	Caractère distinctif	Exemples
Espèces douces	Facilement polarisables, électronégativité faible, facilement oxydables	I^-, H^-, HS^-, C_6H_6, CO, C_2H_4, =S	Grande taille de la particule, faible charge positive	Ag^+, Cu^+, I_2, Hg^{2+}, Br_2, Pb^{2+}, BH_3, la plupart des métaux (Ni, Pt, Pd). Cations des métaux alcalins, alcalino-terreux et Mg^{2+}
Entités intermédiaires	Br^-, SO_3^{2-}		Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, $B(CH_3)_3$	
Espèces dures	Difficilement polarisables, électronégativité élevée, à peine oxydables, inaptes à gagner les électrons	F^-, Cl^-, HO^-, O^{2-}, NH_3, H_2O, CH_3COO^-, SO_4^{2-}	Petite taille de la particule, charge positive élevée, inaptes à céder les électrons	H^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, BF_3, Cr^{3+}, Mn^{2+}

miques. Les atomes de ces métaux sont des acides doux, aussi catalysent-ils les réactions mettant en jeu les bases modérément douces telles que l'oxyde de carbone. D'autres bases, plus douces, telles que les composés d'arsenic et de phosphore, sont des poisons catalytiques, puisqu'elles donnent des combinaisons plus stables avec ces éléments et bloquent les centres actifs des métaux servant de catalyseurs.

L'oxyde de carbone CO, se combinant à Fe (II) de l'hémoglobine du sang, s'unit d'une façon plus solide que l'oxygène avec Fe (II) (cf. les caractéristiques des corps données au *Tableau 20*) ; c'est ce qui explique la toxicité de CO.

Des acides doux que sont les cations des métaux lourds Hg^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, etc., sont de violents poisons pour les organismes, car ils interagissent avec les groupements —SH des composés physiologiquement actifs et bloquent ces groupements, en soustrayant ainsi lesdits composés à l'activité vitale de l'organisme.

Pour mettre en évidence et doser les ultramicroquantités d'ions Pb^{2+}, Hg^{2+} et quelques autres, on a recours à la dithizone:

$$C_6H_5—N{=}N—\underset{\underset{S}{\|}}{C}—NH—NH—C_6H_5$$

A l'aide de ce corps, on peut déceler le mercure (II) dans l'air, l'eau de mer, des objets biologiques (sang, tissus), et cela en proportions allant jusqu'à 10^{-7} à 10^{-8} g. Le centre actif de la molécule de dithizone est localisé sur l'atome de soufre (base douce). Les cations susindiqués sont des acides doux, aussi la dithizone fournit-elle des produits colorés quand elle réagit avec les cations Pb^{2+}, Hg^{2+} et autres acides doux. Les ions Ca^{2+} et Cr^{3+} qui se rapportent, eux, à des acides durs, sont sans action sur la dithizone.

6. Portée de la théorie des acides et des bases

Le lecteur qui vient d'être initié aux théories variées des acides et des bases peut légitimement poser cette question : pourquoi doit-on aborder le problème des acides et des bases en se plaçant à des points de vue différents? Les conceptions exposées ne tiennent-elles pas, dans une certaine mesure, des exercices scolastiques? Est-ce qu'il existe vraiment la nécessité de classer une réaction donnée parmi les réactions acide-base ou telles autres et quelle est l'importance pratique d'un tel classement?

Le besoin de différentes théories des acides et des bases tient à la diversité de la nature, chaque phénomène qu'il s'agisse des plus élémentaires, présentant de nombreux aspects et modalités. Chaque détail de l'interaction chimique a trait à un problème particulier. Les théories des acides et des bases, même dans cette exposition succincte et élémentaire qui en est donnée ici, seront profitables au chimiste, parce qu'elles permettent dans bien des cas de présager les corps qui réagiront entre eux à titre d'acide et de base. Les réactions entre acide et base présentent un certain nombre de traits spécifiques qui sont à l'origine de l'importance et des applications étendues de ces réactions. En règle générale, elles se déroulent rapidement même à basse température, ne donnent lieu à aucune réaction parasite, ne nécessitent point de catalyseurs pour être réalisées et s'effectuent fréquemment à fond, assurant un rendement à 100 % en produit final. Il est évident que l'ensemble de ces particularités joue dans bien des cas un rôle important. Si une théorie quelconque vient systématiser les réactions de ce genre et permet d'en présager de nouvelles, elle sera utile.

Comme il ressort des paragraphes précédents, la théorie moderne des acides et des bases a un caractère plus général que celle d'Arrhenius qui ne s'étend, en fait, qu'aux phénomènes intervenant dans l'unique solvant: l'eau.

Pour des raisons compréhensibles d'ordre historique, les chimistes étudièrent en premier lieu et mirent en pratique les réactions intervenant dans les solutions aqueuses. Toutefois, l'eau est loin d'être dans tous les cas le solvant le plus convenable; nombreux sont les corps ne pouvant seulement subsister en milieu aqueux. Au cours des dernières décennies les phénomènes ayant pour siège les solvants autres que l'eau ont trouvé de larges applications industrielles et scientifiques. Beaucoup d'entre ces phénomènes sont ceux qui mettent en jeu acides et bases.

Un champ d'utilisation des plus importants pour les réactions intervenant dans les solutions non aqueuses est l'*analyse chimique*. On y pratique sur une grande échelle les méthodes de *titrage non aqueux* permettant d'identifier et doser rapidement et avec précision les constituants de mélanges qui se prêtent difficilement à l'analyse par les techniques classiques. Ainsi que nous avons établi dans le paragraphe consacré à la théorie protonique, dans les solvants autres que l'eau les propriétés acides et basiques des substances sont de nature à subir des modifications sensibles. C'est ainsi qu'en milieu de fluorure d'hydrogène liquide, on verra HNO_3, CH_3COOH, les alcools et même les hydrocarbures devenir des bases. Par contre, en milieu d'ammoniac liquide, l'eau, les alcools et les hydrocarbures se comporteront comme des acides. Ces changements de propriétés acides et basiques sont mis à profit dans le titrage non aqueux. Le choix judicieux d'un solvant permet le titrage de corps chimi-

quement passifs en milieu aqueux, tels que les alcools ou les hydrocarbures.

Dans le titrage non aqueux on met largement en valeur l'effet différenciateur produit par les solvants. Ainsi, HCl, HNO_3 et $HClO_4$ sont dans la solution aqueuse des acides à force sensiblement égale. Si l'on soumet leur mélange au titrage par une base, ce mélange réagira comme un corps unique, si bien qu'il s'avère impossible de doser HCl, HNO_3 et $HClO_4$ dans leur mélange par le procédé en question. Toutefois, si l'on met en œuvre un solvant différenciateur convenable (notamment, CH_3COOH anhydre), on sera en mesure d'effectuer au sein de celui-ci les titrages séparés des corps indiqués et de trouver par là la proportion de chacun d'eux.

La théorie moderne des acides et des bases permet de présager les particularités caractéristiques du comportement des substances dans de divers solvants. Elle interprète un grand nombre de réactions des corps organiques. Ces questions sont traitées dans le cours de chimie organique. Nous nous bornerons ici à un seul exemple : l'explication du phénomène parfaitement connu des chimistes-organiciens, à savoir la faculté du mélange d'acides sulfurique et nitrique de produire une nitration efficace.

Dissous dans l'acide sulfurique déshydraté, HNO_3 se comporte comme une base (voir p. 246) :

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + HSO_4^-$$

L'acide sulfurique, très avide d'eau, arrache une molécule H_2O à l'ion nitroxonium $H_2NO_3^+$

$$H_2NO_3^+ + H_2SO_4 = NO_2^+ + H_2SO_4 \cdot H_2O$$

De cette manière, il se forme en milieu d'acide sulfurique déshydraté une forte proportion d'ions nitronium NO_2^+ (pour H_2SO_4, $\varepsilon = 101$) qui portent une charge positive et, de ce fait, sont capables de se substituer facilement aux ions hydrogène dans les molécules de corps organiques pour donner des composés nitrés.

Nombre de produits des réactions entre acides et bases trouvent de larges applications. Ainsi, le fluorure de bore, puissant catalyseur de plusieurs réactions en chimie organique, est difficile à stocker et transporter, car c'est un gaz. Pour cette raison, on utilise souvent BF_3 sous forme de diéthylate $F_3B : O(C_2H_5)_2$; nous savons déjà que la formation de ladite substance est un exemple type des réactions entre acides et bases selon Lewis (voir p. 248).

La théorie des acides et bases joue un rôle important dans la synthèse minérale. Au cours des dernières décennies on a synthétisé dans les milieux non aqueux une énorme quantité de nouveaux composés minéraux ; beaucoup d'entre eux ont des propriétés inédites et ne ressemblent en rien aux substances pouvant exister dans les solutions aqueuses.

La *fluoruration* est une des réactions dont l'emploi a pris un essor considérable au cours des dernières décennies. Elle s'impose de plus en plus dans les techniques qui font usage des éléments rares, dans la fabrication de matières synthétiques et de produits biologiquement actifs. Pour mener à bien cette réaction, on doit résoudre un problème délicat de choix d'un solvant approprié, le fluor exerçant fâcheusement une action destructrice sur la plupart des matières. Ce facteur est à l'origine de la publication d'un grand nombre de travaux concernant les réactions entre acides et bases dans HF anhydre et d'autres solvants fluorés. Les recherches en question ont abouti à la découverte d'une quantité considérable de nouveaux composés, très originaux. Citons à titre d'exemples quelques-unes de ces substances.

La dissolution du pentafluorure d'iode IF_5 dans HF anhydre déclenche la réaction

$$IF_5 + HF \rightarrow H[IF_6]$$

Cette réaction présente une parfaite analogie avec l'interaction bien connue entre les anhydrides et l'eau, telle que

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2[SO_4]$$

Il en résulte un acide complexe $H[IF_6]$, dont les sels très variés peuvent être également obtenus. Le corps en question est intéressant par le fait que son anion ne contient que les atomes d'halogènes. Cet acide est analogue à l'acide iodique HIO_3, l'oxygène étant remplacé par le fluor.

En milieu de fluorure d'hydrogène anhydre on peut aussi préparer d'autres dérivés fluorés d'acides. C'est ainsi qu'en cas de dissolution de l'acide orthophosphorique il y a réaction

$$(HO)_3P{=}O + HF \rightarrow F(HO)_2P{=}O + H_2O$$

acide fluophosphorique

Si l'action du fluorure d'hydrogène se poursuit, on assiste à la formation de

$$F_2(HO)P{=}O$$ acide difluophosphorique

Il est possible de remplacer tous les atomes d'oxygène dans l'acide phosphorique par le fluor. Dans HF anhydre on dissout le pentachlorure de phosphore PCl_5; il se produit alors la solvolyse:

$$PCl_5 + 5HF = PF_5 + 5HCl$$

Le pentafluorure de phosphore PF_5 qui en résulte s'additionne aussitôt d'une molécule de fluorure d'hydrogène :

$$PF_5 + HF = HPF_6$$

Il y a formation de HPF_6, corps analogue à HPO_3 ; on connaît beaucoup de sels dérivant de cet acide.

Dans le fluorure de brome BrF_3 liquide on peut également obtenir des fluorures complexes peu banaux. La dissociation propre de ce corps est exprimable par l'équation

$$2BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^-$$

Le fluorure de potassium dissous dans BrF_3 se comportera, selon la théorie des systèmes solvatés, comme une base :

$$KF + BrF_3 = K[BrF_4]$$

On obtient cette fois aussi un sel dont l'anion ne contient que les atomes d'halogènes. Le fluorure d'étain au sein de BrF_3 se comporte comme un acide :

$$2BrF_3 + SnF_4 = (BrF_2)_2[SnF_6]$$

La dissolution du dioxyde d'azote dans BrF_3 entraîne une réaction d'oxydo-réduction analogue à l'interaction des métaux avec l'eau :

$$6\overset{+4}{N}O_2 + 2\overset{+3}{Br}F_3 = 6\,(\overset{+5}{N}O_2) + F^- + Br_2^0$$

Comparons cette réaction avec le processus

$$2\overset{0}{Na} + 2\overset{+1}{H}\overset{-1}{OH} = 2Na + OH^- + H_2^0 \uparrow$$

Selon la théorie des systèmes solvatés, le corps NO_2F (fluorure de nitronium) qui se forme fera office de base en milieu de BrF_3 ; il s'ensuit que ce corps réagira sur les acides, fournissant des sels. Par exemple :

$$2(NO_2)^+F^- + (BrF_2)_2[SnF_6] = (NO_2)_2^+[SnF_6]^{2-} + 2BrF_3$$

En procédant de la sorte, on peut obtenir d'autres sels de nitronium : $(NO_2)BF_4$, $(NO_2)AuF_4$, $(NO_2)PF_6$, etc.

Comme il a été déjà signalé, en milieu d'ammoniac liquide on peut également synthétiser des composés peu ordinaires. Certains d'entre eux ne peuvent se former que dans l'ammoniac liquide, comme c'est le cas du nitrure de mercure Hg_3N_2 dont l'unique procédé de préparation consiste à faire réagir un sel de mercure sur les amides de métaux alcalins en milieu d'ammoniac liquide (voir p. 231). En procédant de la sorte, on obtient les nitrures de bismuth et de thallium (Tl_3N et BiN). Tous les autres procédés se révèlent impropres à cet égard. En voici quelques exemples d'ammoniolyse con-

duisant à des produits très originaux :

$$\mathrm{Si}\,\boxed{\mathrm{Cl_4+8H}}\,\mathrm{NH_2} = \mathrm{Si(NH_2)_4} + 4\mathrm{NH_4Cl}$$

tétramide de silicium

$$\mathrm{NO}\,\boxed{\mathrm{Cl+2H}}\,\mathrm{NH_2} = \mathrm{NONH_2} + \mathrm{NH_4Cl}$$

nitrosylamide

$$\mathrm{SO_2}\,\boxed{\mathrm{Cl_2+4H}}\,\mathrm{NH_2} = \mathrm{SO_2(NH_2)_2} + 2\mathrm{NH_4Cl}$$

sulfamide

Ces quelques exemples choisis au hasard montrent la diversité des composés et transformations chimiques nouveaux, qui s'accorde avec la théorie moderne des acides et des bases.

CHAPITRE VI

ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE

Afin d'étudier les propriétés des composés, on cherche souvent à les obtenir à l'état pur, en pratiquant à cet effet la cristallisation, l'évaporation, la sublimation, la filtration, la distillation et d'autres opérations. Ce sont là les techniques se rapportant à la *méthode préparative des recherches*. Le domaine d'applications de cette méthode est restreint, car elle se montre parfois impropre quand il s'agit d'examiner des solutions, des alliages, des verres. On se heurte aussi fréquemment à des difficultés imputables à l'expérience elle-même. C'est ainsi que la séparation des cristaux à partir de la solution mère s'avère difficile si cette dernière a une viscosité élevée. Un autre inconvénient type : le sel se décompose sous l'action des solvants avec lesquels on lave la solution. Il est encore plus difficile de séparer un solide d'avec un liquide aux températures élevées ou bien diviser un alliage en parties constituantes. Afin de mettre en évidence le caractère de l'interaction des corps, c.à-d. pour élucider s'ils donnent, au contact, des mélanges mécaniques, des solutions ou des composés chimiques, il est nécessaire soit de les séparer l'un de l'autre, soit de faire appel à une autre méthode qui permette d'établir la nature et la composition des substances prenant naissance dans le système, sans pour cela avoir recours à leur isolement suivi de l'analyse. Il s'agit de la méthode d'*analyse physico-chimique*. A l'aide de cette méthode on met en lumière la dépendance de la caractéristique étudiée par rapport à la composition du système et on traduit les résultats de l'analyse sous forme d'un diagramme composition-caractéristique. Ce dernier procédé est plus avantageux

que la reproduction des résultats des expériences sous forme de tableaux (qui ne sont pas suffisamment illustratifs et appellent une interpolation) ou de formules (leur déduction est laborieuse et pas toujours réalisable). Mais ce qui importe le plus, c'est que l'analyse du diagramme composition-caractéristique permet de déterminer le nombre et la nature chimique des phases, les limites de leur existence, le caractère de l'interaction des constituants, la présence de composés, leur composition et leur stabilité relative, bref, elle procure une information vaste et riche en détails.

L'analyse physico-chimique en tant que méthode d'investigation fut suggérée par Lomonossov, mis en pratique par Mendéléev au cours de ses recherches sur les densités des solutions, et devint une discipline scientifique autonome grâce à Kournakov.

Les études au moyen de cette méthode portent sur plus de 30 caractéristiques: température de fusion, densité, viscosité, conductibilité électrique, pression de vapeur, etc. Elles sont classées dans 10 groupes environ (caractéristiques thermiques, électriques, optiques, magnétiques, etc.) *.

1. Analyse thermique

L'exposé qui va suivre est limité à une branche de l'analyse physico-chimique, consacrée à l'étude de la dépendance manifestée par la température de cristallisation (de fusion) du système à examiner, envers la composition de celui-ci (*analyse thermique*).

L'analyse thermique a pour objet les systèmes les plus variés, allant de corps simples (notamment les métaux) jusqu'aux composés organiques auxquels viennent s'ajouter les solutions, les mélanges de sels, etc. L'analyse a pour résultat la construction du *diagramme de fusibilité*.

Courbes de refroidissement. Envisageons le refroidissement d'un liquide pur. La transition de l'état liquide à l'état solide donne lieu à un dégagement de chaleur de cristallisation, et de ce fait, jusqu'au moment où la totalité du liquide ne soit solidifiée, la température du système restera invariée. Si le refroidissement est appliqué à une substance en fusion, la relation entre la température et le temps pourra se traduire par une *courbe de refroidissement* (fig. 77, *1*).

La portion *ab* correspond à un abaissement pratiquement régulier de la température du liquide. Ensuite débutera le phénomène de cristallisation (si un sous-refroidissement n'intervient pas), traduit par une portion horizontale *bc*. Au point *c* il y a solidification de la dernière goutte de liquide. La substance solidifiée reprend le

* Les figures 14, 22, 30, 34, 53 et 63 illustrent la méthode d'analyse physico-chimique.

refroidissement (portion *cd*). Il serait possible de réaliser un processus inverse pour obtenir comme résultat une courbe de réchauffement *dcba*. Nous venons de décrire un cas où le corps à examiner ne subit aucune transformation en deçà du point de cristallisation (si, à

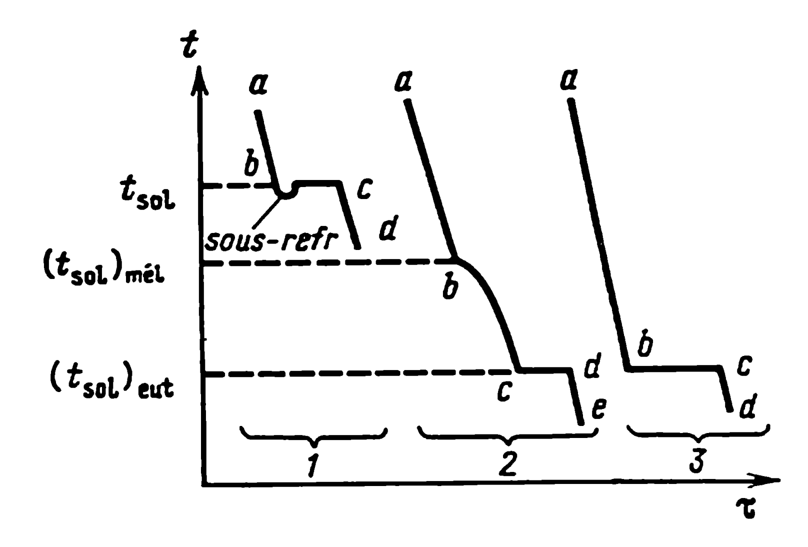


Fig. 77. Courbes de refroidissement:

1 — liquide pur; *2* — solution à concentration différente de celle du mélange eutectique; *3* — solution dont la composition coïncide avec celle du mélange eutectique (schéma)

$t < t_{sol}$, des transformations polymorphes ont lieu, on voit apparaître des paliers supplémentaires sur la courbe représentative).

L'allure de la courbe de refroidissement d'une solution (d'une matière en fusion) dépend de la nature du système. Envisageons le cas le plus simple, lorsque, dans une solution binaire, il y a cristallisation des constituants purs.

Quand on assiste au refroidissement d'une telle solution, on observe un phénomène légèrement différent de ce qui a été décrit précédemment (fig. 77, *2*). La baisse de température de *a* à *b*, tout comme dans le cas d'un corps pur, se produit d'une façon à peu près régulière. Ensuite, des cristaux de l'un des corps commencent à se former dans la solution. La température de solidification de la solution étant inférieure à celle du solvant pur (voir p. 167), ce phénomène interviendra donc à une température située au-dessous du point de solidification du corps pur. La composition du liquide s'en trouvera sans cesse modifiée, ce qui aura pour effet une baisse continue de la température de solidification de celui-ci. Mais la chaleur qui se dégage lors de la cristallisation ralentit le refroidissement; aussi, à partir du point *b*, la pente de la courbe devient plus douce. Enfin, on arrive à un moment (point *c*) où la solution se trouve saturée relativement aux deux constituants. Ils se mettent alors à cristalliser simultanément. C'est pourquoi la solidification du liquide, à commencer par le point *c*, s'effectue à une température constante; on

voit apparaître sur la courbe de refroidissement une portion horizontale *cd*. A l'issue de la solidification de la totalité de la matière (point *d*), le refroidissement recommence (courbe *de*).

De cette manière, la cristallisation du mélange liquide, à la différence du corps pur, s'étend à un certain intervalle de températures qui sera d'autant plus considérable que la composition de la matière fondue est proche du corps pur. C'est ce qui implique un corollaire

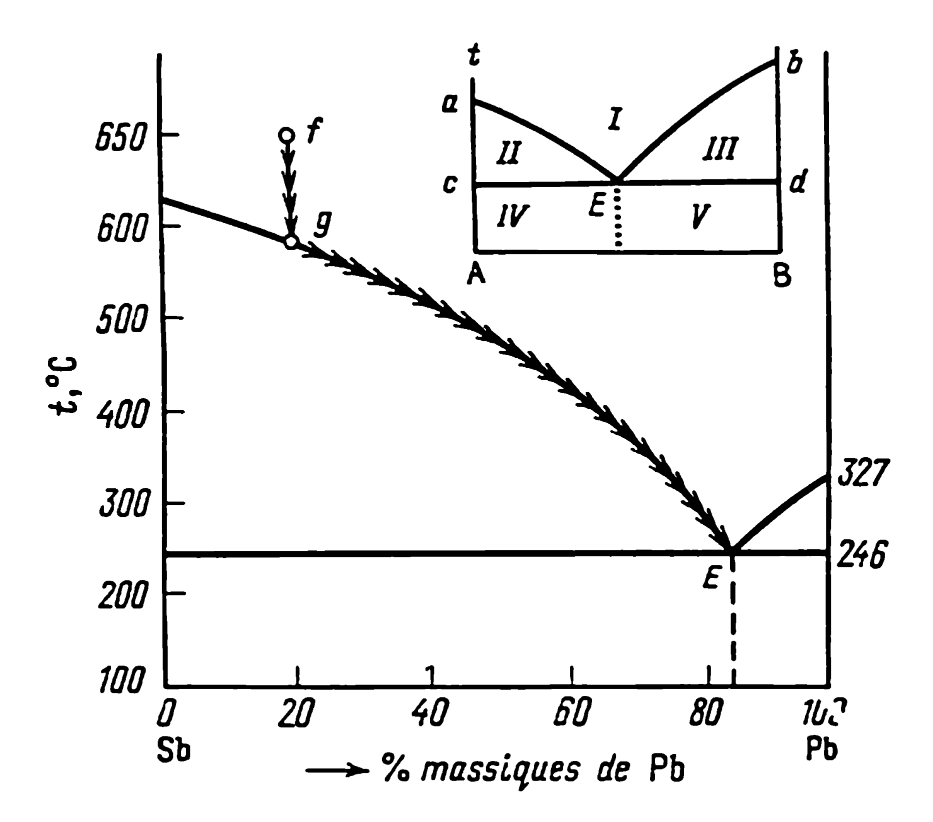


Fig. 78. Diagramme de fusibilité des corps formant un mélange eutectique

suivant lequel, si l'on opère avec un mélange contenant le second constituant dans une plus forte proportion, la précipitation du premier constituant débutera à une température plus basse.

En augmentant progressivement la proportion de la seconde substance contenue dans la solution, on arrivera à des concentrations où la solution, au moment du début de solidification, sera saturée en deux constituants à la fois (courbe *3*). Le refroidissement de celle-ci déclenche la cristallisation simultanée des deux corps mélangés, la température restant invariée (au point *b*) ; aussi la courbe de refroidissement prendra-t-elle la même allure que pour un corps pur. Etant donné que ladite température est inférieure à celle du début de cristallisation de n'importe quels autres mélanges, le mélange ayant la composition considérée sera le plus fusible (c.-à-d. qu'il

aura le point de fusion le plus bas). Un tel mélange est appelé *mélange eutectique*. La fusion en fournit une solution saturée en tous ses constituants.

Si l'on examine le refroidissement des mélanges fondus au préalable, en commençant par la seconde substance pure, on obtiendra un tableau pareil à celui représenté par la figure 77, les courbes de la configuration *2* étant d'ailleurs au nombre égal à celui de prises d'essai prélevées aux états intermédiaires entre le constituant pur et le mélange eutectique.

En se guidant sur les courbes de refroidissement, on construit le diagramme de fusibilité, en transmettant à partir de ces courbes les points correspondant aux paliers ou à une variation de la vitesse de refroidissement, sur le diagramme température-composition. On envisagera dans ce qui suit les différents types de diagrammes de fusibilité. Dans chaque cas, on fait coïncider dans le graphique leur représentation schématique avec un exemple concret. Chacun de ces derniers se rapporte à $P = 1$ atm.

Diagrammes de fusibilité des systèmes ne formant point de composés chimiques. La figure 78 représente un tel diagramme pour un système Sb-Pb. Il s'agit en l'occurrence des corps mutuellement solubles d'une façon illimitée à l'état liquide et absolument insolubles à l'état solide. Le cas correspond à la figure 77. Le point *a* représente la température de fusion du constituant A (antimoine, 630 °C), le point *b*, la température de fusion du constituant B (plomb, 327 °C).

Supposons qu'un mélange liquide constitué de 80 % de Sb et de 20 % de Pb (point *f*) soit initialement porté à 650 °C. Son refroidissement (courbe *2* de la figure 77) ne donnera lieu à aucun changement jusqu'à ce que ne soit atteinte la température correspondant à l'intersection de la verticale de refroidissement et de la courbe *aE* de cristallisation de Sb (point *g*). En ce point, la matière fondue devient saturée en antimoine. En conséquence, toute nouvelle baisse de température provoquera la formation de cristaux de Sb, et la concentration de ce constituant dans le liquide surnageant commencera à diminuer. Le refroidissement ultérieur modifiera la composition du liquide en conformité avec la courbe représentative de cristallisation de Sb (portion *aE*) jusqu'à ce que soit atteint le point *E* (83 % de Pb ; 246 °C) qui correspond au début de la cristallisation parallèle de l'antimoine restant et de la totalité du plomb engagé dans l'expérience, cristallisation conduisant à la formation d'un eutectique sous forme de cristaux très fins. A l'issue de la solidification du système dans son ensemble, tout nouvel enlèvement de chaleur n'aura pour effet qu'une baisse de température.

Si l'on soumet au refroidissement un mélange liquide constitué de 83 % de Pb et de 17 % de Sb (courbe *3* de la figure 77), la composition de la matière solide qui en résulte (point *E*) correspondra à

un eutectique pur. Toute autre proportion des métaux fait que des cristaux plus gros de Sb ou de Pb, formés auparavant, viendront s'incorporer dans l'eutectique.

Il ressort de ce qui précède que le diagramme de fusibilité se subdivise dans le cas considéré en cinq régions: *I* — solution; *II* — mélange d'une solution saturée en corps A (antimoine en l'occurrence) et de cristaux de ce corps; *III* — mélange d'une solution saturée en B (plomb en l'occurrence) et de cristaux de B; *IV* — mélange d'eutectique et de cristaux de A (Sb); *V* — mélange d'eutectique et de cristaux de B (Pb). La courbe *aEb* de début de cristallisation (de la fin de fusion) s'appelle *ligne liquidus*, la ligne *cEd* de la fin de cristallisation (du début de fusion), *ligne solidus*.

L'eutectique apparaissant dans le système eau-sel se nomme *cryohydrate*. Ce mélange intime de cristaux de glace et de sel se prête facilement au maintien d'une température constante. Cette dernière peut être nettement inférieure à 0 °C; ainsi, l'eutectique H_2O-$ZnCl_2$ (51 % de sel) correspond à $t = -62$ °C.

On constate donc que le diagramme esquissé par la figure 63 voit son édification achever par la figure 78. Il nous reste à ajouter que pour la construction de ce diagramme, dans sa forme définitive, on peut faire appel à la relation (II.20). Etant donné que les courbes *aE* (*1*) et *bE* (*2*) représentent l'équilibre entre un constituant pur donné et une solution saturée en ce constituant, on a, conformément à (II.17), $K_1 = c_A$ et $K_2 = c_B$. Ayant exprimé les concentrations en fractions molaires, on obtient en vertu de (II.20):

$$-RT \ln N_A = \Delta H_A - T\Delta S_A$$

$$-RT \ln N_B = \Delta H_B - T\Delta S_B.$$

Posant ΔH et ΔS égales aux caractéristiques molaires des constituants purs, on obtient

$$T_A = \frac{(\Delta H_f^\circ)_A}{\frac{(\Delta H_f^\circ)_A}{(T_f^\circ)_A} - R \ln N_A} \qquad \text{(IV.44)}$$

et

$$T_B = \frac{(\Delta H_f^\circ)_B}{\frac{(\Delta H_f^\circ)_B}{(T_f^\circ)_B} - R \ln N_B}. \qquad \text{(IV.45)}$$

Ces équations traduisent la relation entre la température et la composition tout au long des courbes représentatives de cristallisation des corps A et B. Leur résolution combinée fournit les coordonnées du point eutectique. En conformité avec ces équations, les abscisses des points a ($N_A = 1$) et b ($N_B = 1$) sont exprimables par les

égalités

$$(T_f^\circ)_A = \frac{(\Delta H_f^\circ)_A}{(\Delta S_f^\circ)_A}$$

et

$$(T_f^\circ)_B = \frac{(\Delta H_f^\circ)_B}{(\Delta S_f^\circ)_B}$$

Il faut souligner que les équations (IV.44) et (IV.45) ne sont en parfait accord avec l'expérience que lorsqu'il s'agit de corps similaires (notamment, un mélange d'hydrocarbures), car la conclusion précitée est fondée sur l'admission de l'état idéal des solutions.

Diagrammes de fusibilité des systèmes formant des composés chimiques. Si l'on réunit par fusion des substances donnant, par réaction entre elles, un composé, on verra apparaître dans le diagramme un maximum répondant à sa composition. Les diagrammes de ce genre (fig. 79) sont pour ainsi dire une conjugaison de deux diagrammes du type de la figure 78. Ici on voit deux eutectiques E_1 et E_2; au-dessous des courbes E_1c et cE_2 se trouvent les zones de coexistence des cristaux du composé chimique A_nB_m (TeI_4 en l'occurrence) et des solutions saturées en ce composé.

Les fortes pentes de la crête témoignent de la stabilité du composé; il fond sans se décomposer (d'une façon congruente), c.-à-d. comme un corps pur. C'est ainsi que les métaux à bas point de fusion sont susceptibles de donner un alliage à point de fusion élevé. Un mélange de Mg (F = 650,9 °C) et de Sb (F = 630 °C) formant un alliage Mg_3Sb_2 (F = 961 °C) peut servir d'exemple. La cristallisation du composé A_nB_m de part et d'autre de la droite cc_1 se déroule dans des conditions inégales; à gauche de cette droite les molécules A_nB_m se trouvent en association avec les molécules A, à droite, avec les molécules B. Le saut des conditions de cristallisation à cette frontière se traduit par le fait que c devient le point d'intersection de deux courbes (E_1c et cE_2), c.-à-d. que les courbes composition-caractéristique s'infléchissent en ce point. Les points de ce genre sont appelés *points singuliers* (ou *points de Dalton* *).

Si, au contraire, le composé entré en fusion subit une dissociation partielle, le maximum sur les courbes s'arrondit (fig. 80); il s'émousse de plus en plus avec l'accroissement de la fragilité du composé et sa hauteur diminue. En effet, conformément à ce qui a été exposé aux pages 168 et 178, la baisse de température de cristallisation est d'autant plus considérable que la concentration de la solution est plus élevée (on entend en l'occurrence par concentration la teneur

* Les substances ayant une composition constante sont nommées *daltonides* en l'honneur du physicien et chimiste anglais Dalton.

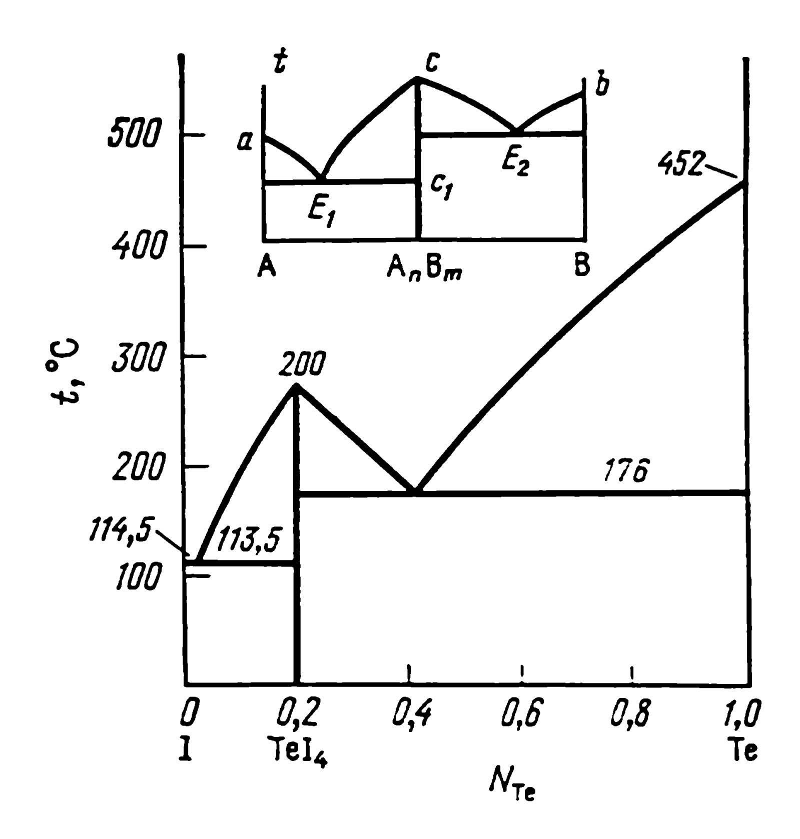


Fig. 79. Diagramme de fusibilité des corps formant un composé chimique stable A_nB_m

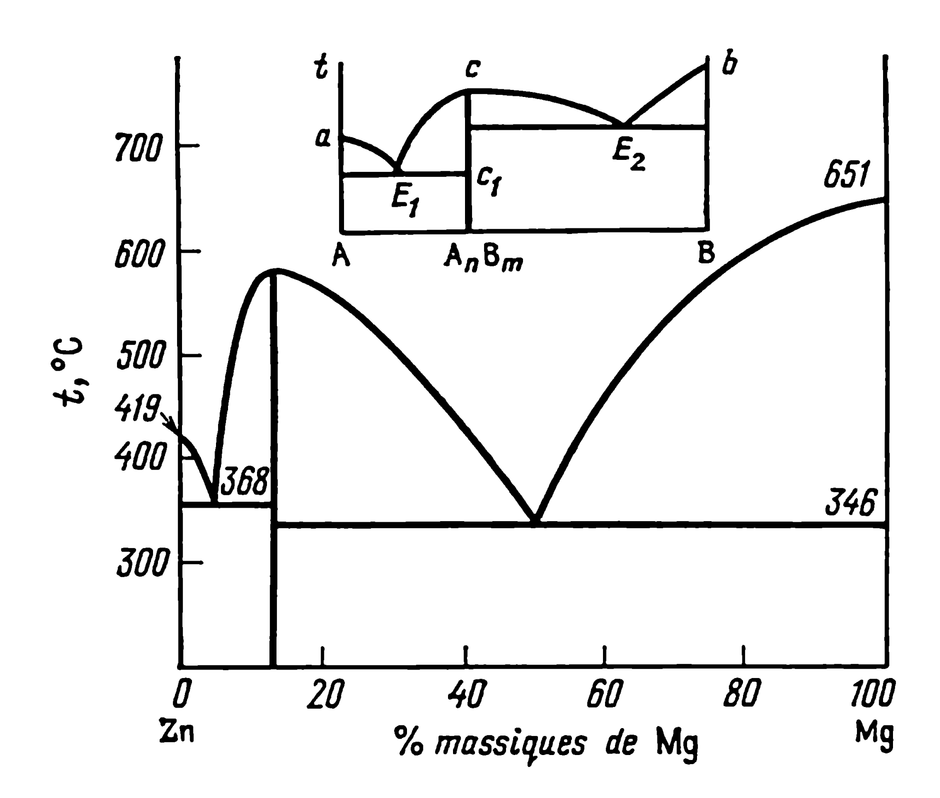


Fig. 80. Diagramme de fusibilité des corps formant un composé chimique peu stable A_nB_m

de A_nB_m en A et B libres). L'arrondissement du sommet est particulièrement marqué en cas des systèmes organiques, car dans les composés organiques les particules sont, en règle générale, liées par des forces moléculaires relativement faibles.

Si l'on porte sur l'axe des abscisses des figures du type de 79 à 81 la concentration exprimée en fractions atomiques (molaires) pour cent, les verticales correspondant aux maximums donneront directement la composition des substances (cf. fig. 79 par exemple).

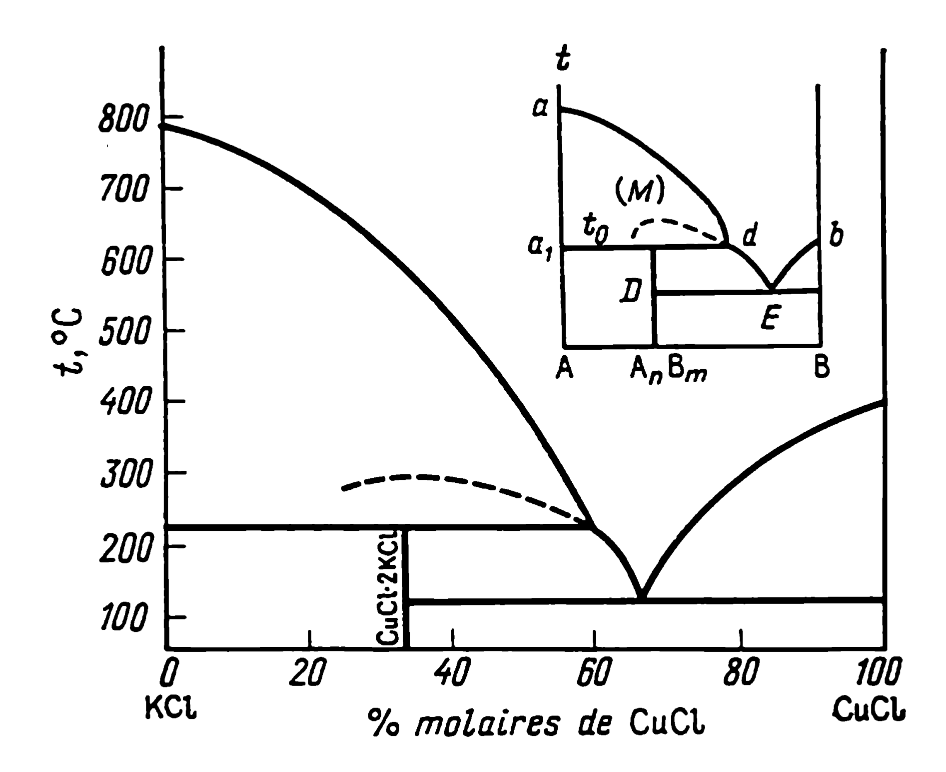


Fig. 81. Diagramme de fusibilité des corps formant un composé chimique instable A_nB_m

Si les pics dans un diagramme de fusibilité sont au nombre de deux ou davantage, on en déduira que les constituants forment plusieurs composés; leur nombre sera égal à celui des maximums (voir p. 274). De nombreux cristallohydrates peuvent en servir d'exemple.

Outre les composés caractérisés par un rapport stœchiométrique entre leurs constituants, ce qui est particulièrement fréquent dans les systèmes constitués de silicates ($4PbO \cdot SiO_2$; $2BaO \cdot SiO_2$; $3CaO \times \times SiO_2$; $3CaO \cdot 2SiO_2$; $Na_2O \cdot SiO_2$, etc.) et dans les cristallosolvates (hydrates de $CuSO_4$, HNO_3, H_2SO_4, ammoniacates); il existe des substances dont la composition est en désaccord avec les valences des éléments qui les constituent. Tel est le cas des composés intermétalliques. Par exemple, l'argent donne 4 composés avec le strontium. C'est pourquoi le diagramme de fusibilité d'un système Ag-Sr com-

portera quatre maximums répondant aux compositions Ag_5Sr, Ag_4Sr, AgSr, Ag_2Sr_3.

Pour les systèmes donnant naissance à des composés fondant avec décomposition, le diagramme prend l'aspect de la figure 81. Audessus de la température t_0 le composé se voit dégrader, c.-à-d. que sa fusion au point D s'effectue avec décomposition en un liquide d et des cristaux A (point a_1), ce qui signifie qu'à t_0 on voit s'établir un équilibre

$$A_nB_m(cr) \rightleftharpoons d\ (l) + A(cr)$$

La figure 81 fait ressortir qu'à une température légèrement supérieure à 200 °C on assiste à une désintégration de $CuCl \cdot 2KCl$ (K_2CuCl_3) en deux phases: les cristaux de KCl et une solution saturée, contenant 60 % de CuCl.

La fusion de ce genre, lorsque les compositions de la phase solide originelle et du liquide qui en résulte ne coïncident pas s'appelle *fusion incongruente*. Dans ce cas, la courbe traduisant la cristallisation du composé chimique se trouve recouverte par celle de la cristallisation du constituant, la conséquence en étant la suppression du maximum (point M).

Dans tous les cas considérés les diagrammes de fusibilité sont construits d'après les courbes de refroidissement. Leur tracé pour les corps purs et les composés chimiques coïncide avec la ligne *1* de la figure 77; seules varient la hauteur de la zone isotherme (fonction de la fusibilité du corps), son étendue (déterminée par la nature et la proportion du corps), ainsi que la pente de ses portions curvilignes (la dérivée $dt/d\tau$ dépend du gradient de température à la frontière « corps-milieu ambiant »). Par contre, l'allure des courbes traduisant le refroidissement des mélanges peut être légèrement différente de la courbe de la figure 77.

Diagramme de fusibilité des corps formant des solutions solides. Les corps dont les molécules (atomes) présentent des valeurs serrées de la polarisabilité et ont des tailles d'un même ordre et des structures semblables cristallisent conjointement en solution pour donner des solutions solides homogènes (*mélanges isomorphes*), phase solide d'une composition variable. Cette cristallisation combinée s'explique par le fait que les constituants sont susceptibles de remplacer l'un l'autre dans le réseau cristallin, fournissant ainsi des cristaux mixtes. Les substitutions de ce genre ont pour effet que chaque cristal renferme des particules des deux constituants, si bien que l'ensemble de la phase solide revêt l'aspect d'un système uniforme. A titre d'exemples des systèmes de ce type on peut citer les mélanges Au-Ag, Mo-W, KBr-KI, K_2SO_4-K_2CrO_4, $NaAlSi_3O_8$-$CaAl_2Si_2O_8$. Ils donnent tous des diagrammes de fusibilité similaires à celui de la figure 82. Dans ce cas, la courbe représentative du refroidissement pour le mé-

lange sera différente de la ligne *2* tracée dans la figure 77 ; la portion *ab* sera suivie d'un segment en pente, à peu près rectiligne, qui traduit la cristallisation de la matière fondue et qui est prolongé par la ligne de refroidissement de la solution solide.

Le diagramme de fusibilité représentant la formation de solutions solides comporte deux courbes. La courbe supérieure (celle du liquidus) traduit la composition des cristaux en équilibre avec la matière fondue. Aussi la zone située au-dessus de la courbe du

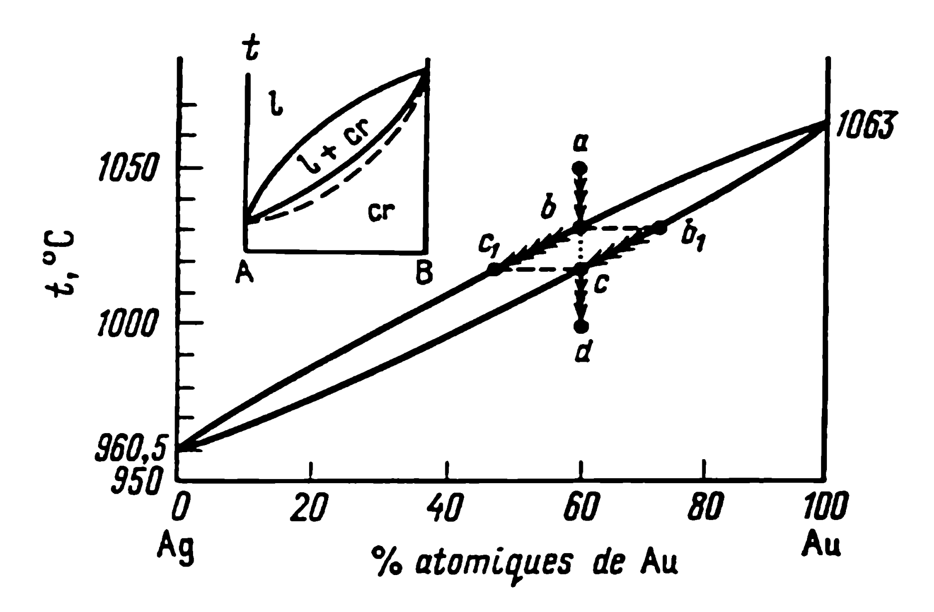


Fig. 82. Diagramme de fusibilité des corps formant des solutions solides (systèmes isomorphes) (schéma)

a — matière fondue en cours de refroidissement; b_1 — composition du premier cristal; c_1 — composition de la dernière goutte de liquide; bc_1 — courbe représentant les compositions des solutions liquides saturées; b_1c — courbe représentant les compositions des solutions solides en équilibre avec les solutions liquides

liquidus correspond-elle aux conditions nécessaires à l'existence de la phase liquide, alors que la zone située au-dessous de la courbe du solidus représente les conditions requises pour l'existence de la solution solide; la zone comprise entre ces deux courbes correspond à la coexistence d'un alliage liquide et de cristaux mixtes. Si, par exemple, on refroidit un alliage titrant 60 % de Au (point *a*), on verra le dégagement, au sein de celui-ci, de cristaux mixtes dont la première quantité doit contenir à peu près 75 % de Au (point b_1). Tout au long de la solidification, la composition de la solution saturée variera suivant la portion bc_1 de la courbe du liquidus, alors que la composition de la phase solide adéquate variera suivant la portion b_1c de la coube du solidus. La dernière goutte de liquide aura une composition c_1, et le cristal en équilibre avec ce liquide, une composition *c*. Tout nouvel enlèvement de chaleur aura pour effet le refroidissement de la solution solide (verticale *cd*). Dans la pratique, la courbe du solidus représente fréquemment des états non équilibrés

(courbe en pointillé dans le dessin), la cause en étant la lenteur avec laquelle varie la composition de la phase solide, mais une agitation de la matière fondue, couplée à un lent refroidissement la fait « s'aligner » sur la courbe représentative de l'équilibre.

Outre les systèmes similaires à celui que représente la figure 82, on rencontre des systèmes isomorphes dont le diagramme de fusibilité est représenté schématiquement par la figure 83 (Cu-Ag, Cu_2S-Ag_2S, KI-KBr, NaOH-KOH, KBO_2-$NaBO_2$, $CaSiO_3$-$SrSiO_3$, etc.) et 84 (notamment Ni-Mn). Ces diagrammes se présentent pour ainsi dire sous la forme de deux diagrammes du type de la figure 82, « soudés » suivant la verticale de l'extremum.

La fusion des courbes du liquidus et du solidus (point *e*) traduit l'identité des compositions des phases coexistantes.

De ce fait, en cas des systèmes représentés par la figure 82 et pour chaque mélange représenté par les figures 83 et 84 (hormis le mélange *e*), le refroidissement aboutit à la cristallisation d'une solution solide dont la composition est différente de celle de la phase liquide. C'est ce qui provoque, à son tour, une variation progressive de composition de la matière en fusion et, par voie de conséquence, une variation de la température de solidification de celle-ci (voir les lignes tracées en flèches jouxtées de la figure 83). Par contre, s'il s'agit des compositions correspondant au point *e*, le refroidissement entraîne la solidification de la totalité de la matière, la composition restant inchangée. C'est pourquoi la courbe de refroidissement sera en l'occurrence similaire à la courbe *1* de la figure 77. Des assertions analogues sont aussi valables pour les phénomènes de réchauffement (voir 84).

Pour la plupart des diagrammes de fusibilité les premières portions des courbes de cristallisation ont un trajet descendant et leur allure est rectiligne (voir fig. 78 à 81). C'est ainsi que de faibles additions de Pb à Sb ou de Sb à Pb entraînent des baisses des températures de fusion (de Sb et Pb respectivement) proportionnelles à ces additions. Ce résultat découle directement de ce qui a été dit à la page 175 (voir fig. 63). Seuls font exception les systèmes donnant lieu à la formation de solutions solides. Comme il ressort des figures 82 et 83, les portions des lignes du liquidus qui jouxtent les axes sur lesquels sont portés les constituants à bas point de fusion suivent un trajet ascendant, la température de solidification de la solution se montrant même supérieure à celle de solidification du solvant pur. Traçons dans la figure 62 une courbe fictive au-dessous de la courbe *DO* (la pression de vapeur exercée sur la solution solide est inférieure à celle qui règne au-dessus du solvant solide), et nous aboutirons au même résultat.

Les diagrammes de fusibilité examinés correspondent aux cas les plus simples. On rencontre plus souvent des diagrammes plus complexes, cumulant les caractères des diagrammes les plus simples,

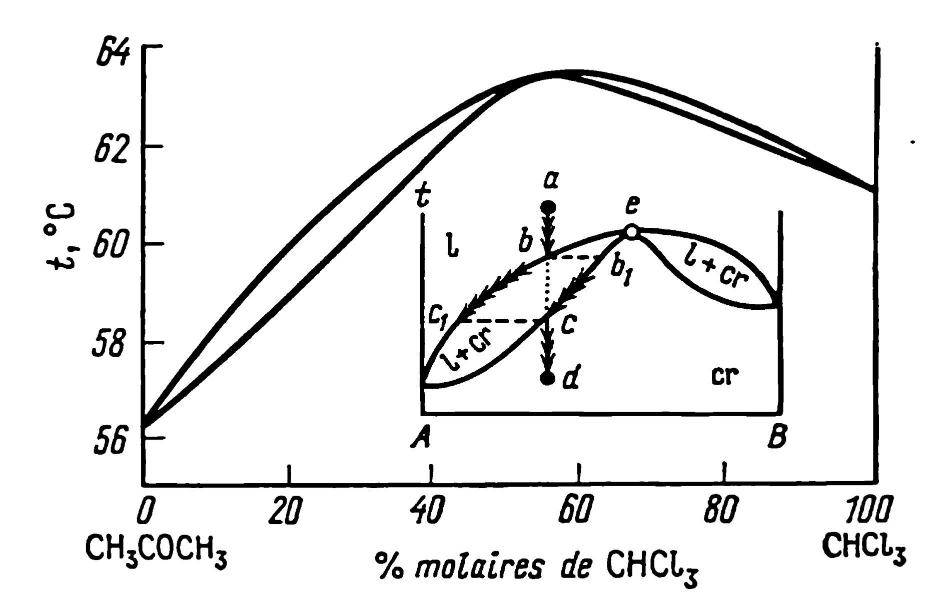


Fig. 83. Diagramme de fusibilité des corps formant des solutions solides (systèmes isomorphes) présentant un maximum du point de fusion (les désignations étant les mêmes que dans la figure 82)

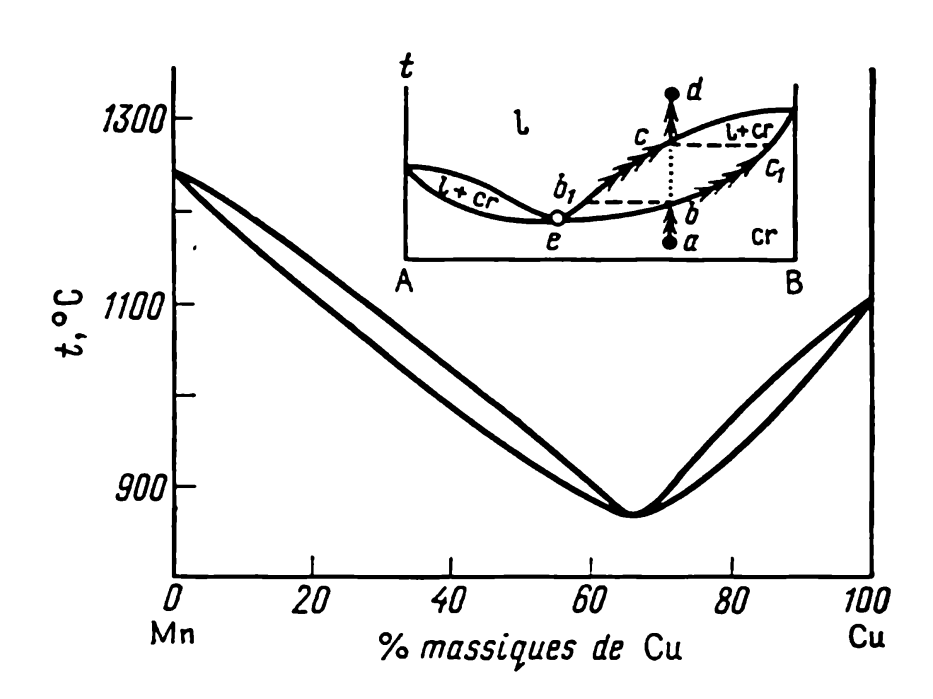


Fig. 84. Diagramme de fusibilité des corps formant des solutions solides (systèmes isomorphes) présentant un minimum du point de fusion:

a — solution solide chauffée; b_1 — composition de la première goutte; c_1 — composition du dernier cristal; bc_1 — courbe représentant les compositions des cristaux « en fusion »; b_1c — courbe représentant les compositions des solutions liquides en équilibre avec les solutions solides

notamment du type de ceux qui sont représentés par les figures 80 et 81 (le système K_2O-Ta_2O_5 pouvant servir d'exemple).

Quelques relations à signaler. Envisageons maintenant, quelques exemples relativement simples à l'appui, la relation entre le type de diagramme de fusibilité et la position des éléments dans le système périodique. Les éléments (composés) similaires au point de vue chimique donnent fréquemment des diagrammes également analogues. Notamment, les éléments appartenant à un même sous-groupe ou les éléments avoisinants d'une même période, dont les atomes ont des tailles sensiblement égales, forment normalement des solutions

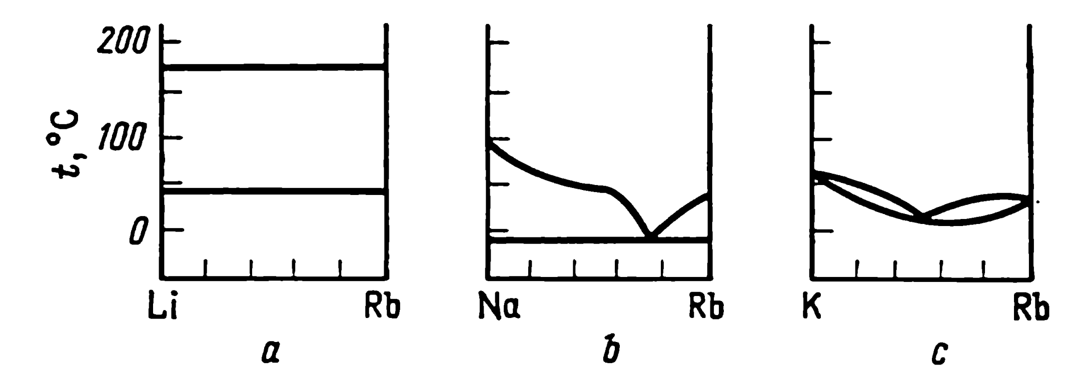


Fig. 85. Diagramme de fusibilité de certains métaux alcalins:
a — insolubilité absolue à l'état cristallin et à l'état liquide; *b* — solubilité totale à l'état liquide et insolubilité absolue à l'état cristallin; *c* — solubilité totale à l'état cristallin et à l'état liquide

solides. La règle à laquelle est soumise la variation du type de diagramme de fusibilité d'un métal alcalin à un autre est mise en relief par la figure 85: les différences que manifestent les propriétés de Li vis-à-vis des autres éléments du sous-groupe font que Li et Rb ne se dissolvent pas l'un dans l'autre à l'état solide pas plus qu'à l'état liquide; la ligne du liquidus revêt l'aspect d'une horizontale à la température de fusion de Rb, la ligne du solidus en fait autant à la température de fusion de Li. La ressemblance de Na aux éléments analogues plus lourds est responsable de la solubilité mutuelle considérable des constituants; le diagramme de fusibilité pour le système Na-Rb prend la forme de la figure 78. L'analogie est encore plus frappante chez K, Rb et Cs, aussi donnent-ils des mélanges isomorphes, c.-à-d. que leurs diagrammes prennent la forme du type de la figure 84. Il en est de même pour le diagramme représentant le système Cu-Ag, alors que pour Ag et Au (système où se fait sentir la *contraction lanthanidique*) il revêt la forme la plus simple (voir fig. 82).

Considérons un autre exemple. L'étude des systèmes $ScCl_3$-MeCl (Me = Li, Na, K, Rb, Cs) a mis en évidence que lorsque l'on passe

du lithium au césium, on observe une variation régulière du type et du caractère du diagramme. On constate notamment une augmentation du nombre de composés, une extension de l'intervalle de concentrations pouvant donner lieu à la cristallisation des composés binaires, un accroissement de leur stabilité (phénomène attribuable à la tendance exagérée à la complexation du fait de la modification de l'action polarisante exercée par les ions correspondants).

2. Déduction du type de diagramme de fusibilité à partir des courbes représentatives de l'énergie de Gibbs

Il est possible de jeter les bases théoriques sur lesquelles est fondée la détermination de la forme du diagramme de fusibilité si l'on part de l'analyse de la relation entre l'énergie de Gibbs spécifique d'une solution et la composition de celle-ci (fig. 86). Pour un mélange mécanique l'isotherme $G = f(c)$ sera rectiligne (ligne *1*) ; pour une solution elle est curviligne en s'infléchissant vers l'axe sur

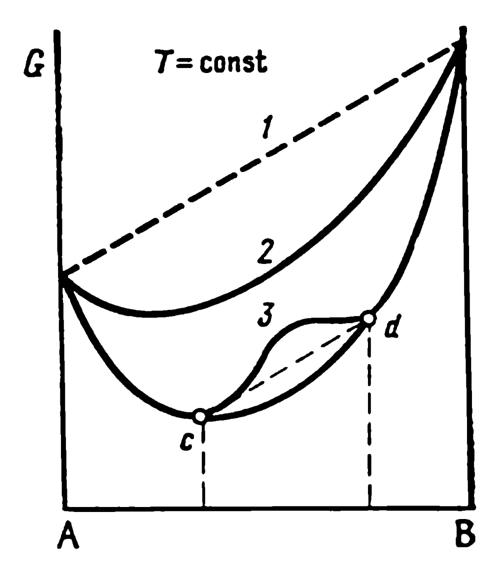


Fig. 86. Relation entre l'énergie de Gibbs spécifique et la composition (schéma) :

1 — mélange mécanique ; *2* — solubilité illimitée ; *3* — solubilité limitée (*cd* — domaine de la démixtion)

Fig. 87. Isotherme de l'énergie de Gibbs spécifique d'une solution (point *c*) et d'un corps cristallin A (point a_1) en équilibre avec la solution $[t < (\Delta t_{sol})_A]$ (schéma)

lequel est portée la composition (ligne *2*), car la formation d'une solution donne lieu au décroissement du potentiel *G*. Au contraire, si par exemple, les corps engagés dans l'expérience présentent, à une température donnée, une miscibilité mutuelle limitée, c.-à-d. qu'il y a une zone de coexistence de deux solutions mutuellement saturées, on verra apparaître sur la courbe *G*-*c* une portion infléchie vers le haut (ligne *3* de la figure 86) ; les abscisses des points *c* et *d* correspondent aux concentrations de ces solutions.

Envisageons maintenant l'allure de l'isotherme $G = f(c)$ dans le cas où la solution est en équilibre avec des cristaux de la substance considérée (ayant un point de fusion plus élevé que les autres), c.-à-d. que la solution est saturée

en cette substance. Dans ce cas, le diagramme prendra la forme montrée dans la figure 87. Etant donné qu'à cette température le corps A est plus stable à l'état solide (point a_1) qu'à l'état liquide (point a), on a $G_{a_1} < G_a$. On obtient le point c en menant une tangente du point a_1 à la courbe de la solution. Son abscisse représente la composition de la solution saturée (à une température donnée) en constituant A, alors que tout point entre a_1 et c correspond à un mélange mécanique des phases coexistantes.

Essayons d'établir quelle sera l'allure des isothermes $G = f(c)$ à partir d'une température élevée à tel point que, tout au long de l'intervalle, la solution se présente sous forme d'un liquide homogène et jusqu'à une température si basse que la totalité de la matière sera solide.

Commençons par t_1, à condition que $(t_{\text{sol}})_A < < t_1 > (t_{\text{sol}})_B$; cette isotherme est représentée par la figure 88, *A*, étant donné que le point a_1 sera situé au-dessus de a (et, corollairement, b_1 au-dessus de b.) Pour une isotherme t_2 représentant une température plus basse et caractérisée par la condition

$$(t_{\text{sol}})_A = t_2 > (t_{\text{sol}})_B,$$

les points b_1 et b se rapprocheront (le premier restant cependant inférieur au second), alors que les points a_1 et a coïncideront (étant donné que $G_A^{\text{cr}} = G_A^{\text{l}}$; fig. 88, *B*). Choisissons la température t_3 de façon telle que

$$(t_{\text{sol}})_A > t_3 > (t_{\text{sol}})_B.$$

Cette isotherme est représentée par la figure 88, *C* (identique à la figure 87). Insistons sur une température t_4, encore plus basse: posons qu'elle satisfait à la condition

$$(t_{\text{sol}})_A > t_4 = (t_{\text{sol}})_B,$$

Elle sera alors représentée par la figure 88, *D*; elle est également analogue à la figure 87, mais le « pas » a_1-a est devenu plus grand.

Pour t_5, lorsque

$$(t_{\text{sol}})_A > t_5 < (t_{\text{sol}})_B,$$

on obtient les compositions des solutions saturées tant en cristaux de A (point c_2) qu'en cristaux de B (point d, fig. 88, *E*).

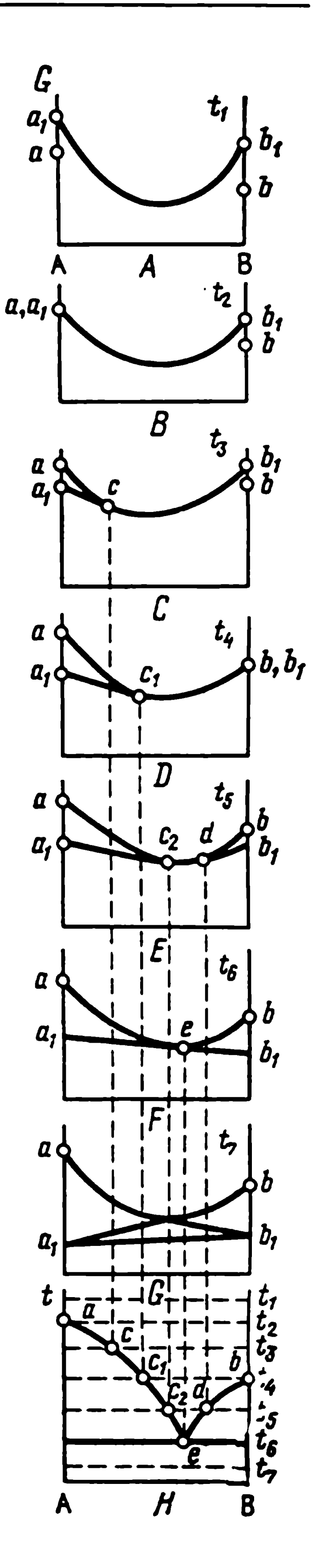


Fig. 88. Edification d'un diagramme de fusibilité d'après la relation entre l'énergie de Gibbs spécifique et la composition, pour des températures variées

Si le refroidissement continue, les points c_2 et d qui se déplacent à la rencontre l'un de l'autre fusionnent pour donner le point e ; supposons que cela se passe à t_6 (fig. 88, *F*). Les deux tangentes se sont transformées en une droite commune:

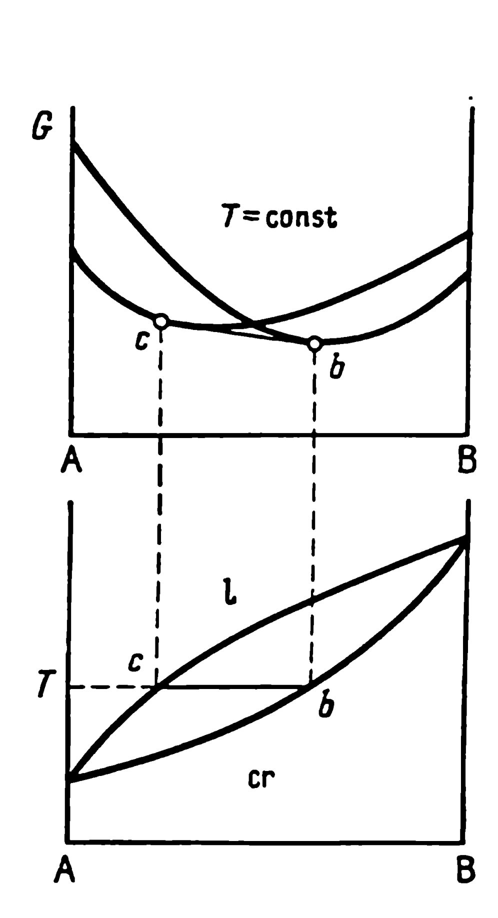


Fig. 89. Construction d'un diagramme de fusibilité d'après la relation entre l'énergie de Gibbs spécifique et la composition (schéma)

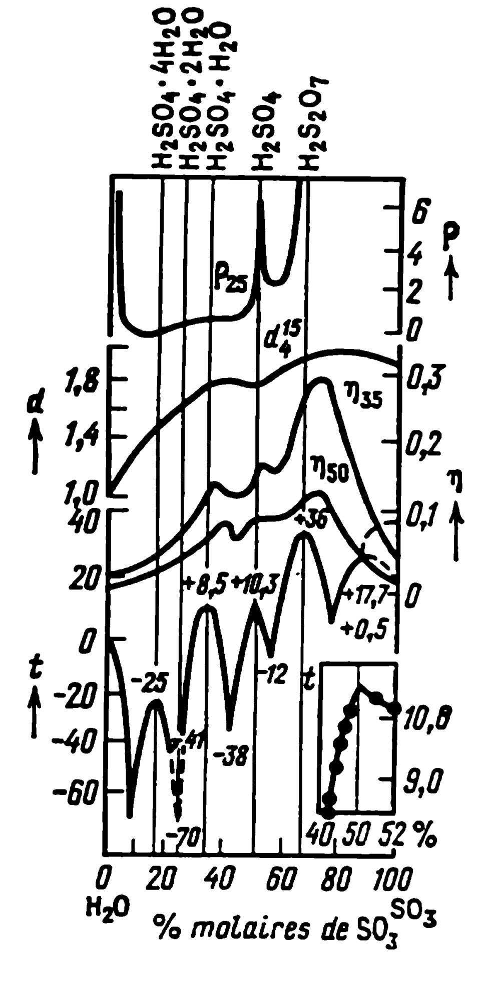


Fig. 90. Confrontation des dépendances que manifestent les caractéristiques diverses vis-à-vis de la composition dans un système H_2O-SO_3:

t — température de cristallisation; η — viscosité; d — masse spécifique; ρ — résistance électrique (dans l'angle inférieur de droite on voit un fragment du diagramme de fusibilité, à savoir la portion adjacente à l'axe représentatif de H_2SO_4)

les constituants solides sont en équilibre avec une même solution; en d'autres termes, à cette température la solution devient saturée en deux corps à la fois.

Bien que l'abaissement ultérieur de température permette, par analogie avec ce qui précède, de tracer les tangentes (chose faite dans la figure 88, *G*), elles ne traduiront pourtant pas les équilibres stables vis-à-vis du liquide; à $t < t_6$ on ne constatera que la présence d'un mélange de constituants solides.

En projetant ensuite les points caractéristiques des isothermes t_1, t_2, t_3, t_4, t_5 et t_6 sur le graphique température-composition, on obtient le diagramme de

fusibilité. En l'occurrence ce sera un diagramme du type figurant dans le dessin 78 : au sein de la matière en fusion il y a cristallisation des constituants ne formant point de solutions solides ; l'isotherme t_e est une isotherme eutectique, et le point e, un point eutectique.

En procédant de la sorte, il est facile de construire les diagrammes de fusibilité de tout autre type. Ainsi, pour un système comportant une solution solide (diagramme du type Ag-Au), le graphique $G = f(c)$ aura, au-dessus de la température de fusion du constituant au point de fusion le plus élevé, deux courbes du type *2*, fig. 86 (la courbe supérieure représentant la solution solide), et au contraire, au-dessous de la température de fusion du constituant au point de fusion le plus bas, l'isotherme supérieure correspondra à la phase liquide. A une température située entre $(t_{sol})_A$ et $(t_{sol})_B$, ces courbes se coupent. En menant aux deux courbes une tangente commune et en projetant les points de tangence (*c* et *d*) de la manière indiquée dans l'exemple précité, on obtient le diagramme de fusibilité (fig. 89).

Nous ne nous avons point fixé comme tâche une étude exhaustive de la méthode d'analyse physico-chimique ; nous avons même limité l'exposé de l'analyse thermique à des exemples des plus simples.

Il nous paraît que le procédé d'analyse combinée des courbes de cristallisation et des courbes caractérisant les autres propriétés du système se montre prometteur. La confrontation de ce genre, illustrée par la figure 90 sur un exemple concret, permet de préciser les conclusions sur les propriétés du système et de mettre en évidence les particularités de son comportement qui se dessinent mal si l'on se guide uniquement sur la variation de certaines caractéristiques en fonction de la concentration.

CINQUIÈME PARTIE

AFFINITÉ CHIMIQUE ET PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS ET DE LEURS COMPOSÉS (QUELQUES EXEMPLES)

INTRODUCTION

Nous avons signalé plus haut le rapport entre diverses propriétés des corps et la position des éléments dans le système périodique de Mendéléev. Nous examinerons ici, d'une manière succincte, cette question en prenant pour exemple une des caractéristiques les plus importantes des corps, à savoir leur affinité chimique.

Bien que les valeurs de ΔG soient connues, à la différence de ΔH, pour des composés peu nombreux, l'étude de diverses réactions au point de vue de la loi périodique, c.-à-d. leur classement selon le principe des réactions apparentées (en les rangeant notamment dans des séries de réactions fournissant des corps similaires), simplifie l'évaluation de la réactivité. Dans les réactions de ce genre les valeurs de ΔS sont serrées (voir p. 55), c.-à-d. que les valeurs de ΔG diffèrent de ΔH d'une même quantité environ (voir p. 70).

C'est ainsi que le calcul de ΔS°_{298} pour les réactions

$$\frac{1}{m}\,\mathrm{E}_n\,(\mathrm{SO_4})_m\,(\mathrm{cr}) = \frac{1}{m}\,\mathrm{E}_n\mathrm{O}_m\,(\mathrm{cr}) + \mathrm{SO_3}\,(\mathrm{g})$$

fournit pour 20 sulfates étudiés la valeur de 44 UE environ, l'écart moyen étant de 3 et l'écart maximal, de 7 UE. Si l'on prend en considération la diversité des composés qui sont, en effet, les sulfates des métaux mono, di, tri et tétravalents, ainsi que l'erreur probable dans la détermination des valeurs de ΔH°_{298} et ΔG°_{298}, on aura le droit d'affirmer que $\Delta S^{\circ}_{298} \approx$ const. On le fera à plus forte raison à l'égard d'un groupe de sulfates apparentés, tels $MgSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$ et $RaSO_4$.

CHAPITRE PREMIER

SYSTÈME PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS ET LA RÉACTIVITÉ DES CORPS

1. Sous-groupes principaux

Activité chimique. La doctrine de la structure des corps enseigne que l'activité des métaux décroît avec l'augmentation du numéro du groupe, alors que l'activité des métalloïdes s'accentue, c.-à-d. que les métaux alcalins sont les plus réactifs parmi les métaux, et parmi les métalloïdes, ce sont les halogènes. En plus, si pour les premiers l'affinité chimique croît dans le sous-groupe, pour les derniers elle décroît.

Ces considérations sont illustrées par l'exemple suivant *:

pour les métaux

NaI (cr)	MgI_2 (cr)	AlI_3 (cr)
—68,193	$^1/_2$ (—86)	$^1/_3$ (—72,671)
KI (cr)	CaI_2 (cr)	GaI_3 (cr)
—77,66	$^1/_2$ (—127,56)	$^1/_3$ (—52)

pour les métalloïdes

NH_3 (g)	H_2O (g)	HF (g)
—3,993	—54,638	—65,203
PH_3 (g)	H_2S (g)	HCl (g)
3,2	—8,081	—22,656
AsH_3 (g)	H_2Se (g)	HBr (g)
16,47	4,71	—12,238
	H_2Te (g)	HI (g)
	20,353	0,425

Ces valeurs illustrent le décroissement de l'activité chimique des éléments appartenant aux groupes V, VI et VII et, en conséquence, l'accroissement de l'instabilité de EH_3, EH_2 et EH avec l'augmentation du numéro atomique de E; d'autre part, elles montrent l'accentuation du pouvoir réducteur des composés formant ces rangées verticales. La variation du pouvoir réducteur pour une série des HHal peut être démontrée en prenant pour exemple les réactions suivantes:

$$2HF(g) + H_2SO_4(l) = F_2(g) + SO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad (I)$$

$$2HCl(g) + H_2SO_4(l) = Cl_2(g) + SO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad (II)$$

* Ici et dans la suite on indique sous les formules des corps les valeurs des variations standard de l'énergie de Gibbs ΔG°_{298} (kcal/mole) survenant lors de la formation de ces corps. De même que les valeurs de ΔG°_{298} et S°_{298}, elles proviennent de l'*Appendice I*.

$$2HI(g) + H_2SO_4(l) = I_2(cr) + SO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad (III)$$
$$8HI(g) + H_2SO_4(l) = 4I_2(cr) + H_2S(g) + 4H_2O(l) \qquad (IV)$$

On trouve pour ces réactions: $(\Delta G^\circ_{298})_I = 110{,}231$; $(\Delta G^\circ_{298})_{II} = 25{,}137$; $(\Delta G^\circ_{298})_{III} = -21{,}025$ et $(\Delta G^\circ_{298})_{IV} = -73{,}31$ kcal. Ces résultats, témoignant que le pouvoir réducteur s'accentue dans la série des HHal, signifient en même temps qu'il est possible d'obtenir HF et HCl par réaction des fluorures et des chlorures sur l'acide sulfurique et, d'autre part, il est impossible de synthétiser HI en procédant de la sorte; ce dernier composé réduira $\overset{+6}{S}$ jusqu'en $\overset{-2}{S}$ et $\overset{+4}{S}$.

Le passage, dans les limites d'un groupe d'éléments donné, de la deuxième période à la troisième et de la troisième période à la quatrième implique normalement une variation considérable des propriétés; par contre, les passages de la quatrième période à la cinquième, de la cinquième à la sixième et de la sixième à la septième s'accompagnent d'une modification relativement peu importante des propriétés. Cette particularité se manifeste aussi dans l'affinité chimique. Elle peut être mise en évidence en prenant pour exemple la réaction

$$\frac{1}{2} Me_2O\,(cr) + \frac{1}{2} H_2O\,(l) = MeOH\,(cr) \qquad (V)$$

On a pour les métaux alcalins: LiOH (—9,832), NaOH (—17,452) KOH (—23,749). Pour Me = Rb, Cs, Fr, les résultats des calculs ne sauraient être considérés fiables, la raison en étant le peu de certitude qu'on a au sujet des valeurs de ΔG°_{298} pour la formation des oxydes et hydroxydes correspondants.

L'écart toujours croissant entre les valeurs de ΔG°_{298} pour les composés formés par les éléments de la deuxième et de la troisième période atteint son point culminant avec le couple F-Cl, ce qui témoigne d'une réactivité singulière du fluor et d'une haute stabilité des ses composés. Les résultats chiffrés de cette comparaison se présentent comme suit:

CF_4 (g)	CCl_4 (g)	CBr_4 (g)	CI_4 (g)
—212,33	—14,50	8,6	62,356

Outre CF_4, la stabilité de l'union du carbone et du fluor est également caractéristique des autres perfluoralcanes de formule C_nF_{2n+2}, ce qui explique les propriétés intéressantes de ces composés: la passivité chimique, la stabilité thermique, etc.

Cette réactivité élevée du fluor est-elle due au facteur enthalpique ou au facteur entropique?

Pour répondre à cette question, comparons le fluor au chlore. Etant donné que

$$\Delta S_{fluor} = (S^\circ_{298})_{F_2} - (S^\circ_{298})_F = 48{,}45 - 37{,}92 = 10{,}53 \text{ UE}$$

et que

$$\Delta S_{\text{chlore}} = (S^\circ_{298})_{Cl_2} - (S^\circ_{298})_{Cl} = 53{,}293 - 39{,}457 = 13{,}836 \text{ UE}$$

c.-à-d. que ΔS_{fluor} ne diffère de ΔS_{chlore} que de 3,303 UE, on conçoit que le rôle décisif est joué par la valeur de ΔH, autrement dit la forte solidité de la liaison par laquelle le fluor se combine aux autres éléments.

Le caractère de la variation, d'un élément à un autre, de leur activité dans les sous-groupes détermine le sens de nombreuses réactions, notamment celles du déplacement :

$$Ba(cr) + MgCl_2(cr) = BaCl_2(cr) + Mg(cr) \qquad \text{(VI)}$$

$$NaI(cr) + {}^1/_2Cl_2(g) = NaCl(cr) + {}^1/_2I_2(g) \qquad \text{(VII)}$$

Les tables indiquent que $(\Delta G^\circ_{298})_{VI} = -51{,}671$ et $(\Delta G^\circ_{298})_{VII} = -23{,}095$ kcal. Plus loin sont situés les éléments dans leur sous-groupe, plus intégrales doivent être les réactions de déplacement similaires à (VI) et (VII).

Propriétés acides et basiques. La variation de l'activité chimique retentit, en particulier, sur les propriétés acides et basiques. A titre illustratif, considérons la règle à laquelle est soumise la variation des valeurs de ΔG°_{298} pour les éléments appartenant au sous-groupe du béryllium dans les réactions

$$MeO(cr) + CO_2(cr) = MeCO_3(cr)$$

et

$$MeO(cr) + SO_3(g) = MeSO_4(cr)$$

Pour les carbonates, les variations standard de l'énergie de Gibbs survenant lors de la formation à partir des oxydes se chiffrent ainsi : $BeCO_3$ (3,791), $MgCO_3$ (—15,776), $CaCO_3$ (—31,231), $SrCO_3$ (—43,941), $BaCO_3$ (—52,141). Pour les sulfates, ces valeurs sont : $BeSO_4$ (—36,108), $MgSO_4$ (—49,565), $CaSO_4$ (—82,55), $SrSO_4$ (—97,45), $BaSO_4$ (—102,69). On peut tirer de ces données un certain nombre de conclusions, notamment sur l'accroissement de la stabilité de $MeCO_3$ et $MeSO_4$ par rapport aux oxydes avec l'augmentation du numéro atomique du métal. Les valeurs des températures de dissociation des carbonates ($P_{CO_2} = 1$ atm) viennent confirmer cette conclusion :

$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
230 °C	817 °C	1130 °C	1300 °C

$BeCO_3$ est l'unique composé qui se désintègre facilement en oxydes (la facilité de sa décomposition étant le résultat d'une forte action polarisante de Be^{+2}).

La confrontation des valeurs de ΔG°_{298} pour la décomposition des carbonates et des sulfates fait ressortir que SO_3 est un oxyde plus

acide que CO_2, ce dont témoigne aussi le fait que les sulfates résistent mieux au chauffage que les carbonates (leur dégradation se produit à des températures plus hautes).

Les données qui vont suivre peuvent témoigner que la variation de propriétés des éléments appartenant à un même sous-groupe sont soumises à une certaine règle:

$$\underset{-19{,}17}{HOCl(s)} = \underset{-31{,}37}{HCl(s)} = \underset{0}{\tfrac{1}{2}O_2(g)}$$

$$\underset{-19{,}7}{HOBr(s)} = \underset{-24{,}85}{HBr(s)} + \underset{0}{\tfrac{1}{2}O_2(g)}$$

$$\underset{-23{,}7}{HOI(s)} = \underset{-12{,}33}{HI(s)} + \underset{0}{\tfrac{1}{2}O_2(g)}$$

Elles traduisent l'accroissement de la stabilité des acides dans la série HOHal (Hal = Cl, Br, I). Il est facile de démontrer un affaiblissement des propriétés acides quand on passe de CO_2 à SiO_2 (voir p. 296).

Quant à l'accentuation des propriétés fondamentales dans la série des oxydes de métaux des sous-groupes principaux, on vient à cette conclusion, en ce qui concerne les métaux alcalins, en partant des valeurs de ΔG°_{298} répondant aux réactions (V).

Une autre illustration est donnée par les réactions

$$Ga_2O_3(cr) + 6HCl(s) = 2GaCl_3(s) + 3H_2O(l) \qquad (VIII)$$

$$In_2O_3(cr) + 6HCl(s) = 2InCl_3(s) + 3H_2O(l) \qquad (IX)$$

$$Tl_2O_3(cr) + 6HCl(s) = 2TlCl_3(s) + 3H_2O\ (l) \qquad (X)$$

Bien que la mise en œuvre des valeurs de ΔG°_{298} pour ECl_3 (cr), au lieu de celles pour ECl_3(s) (ces dernières étant inconnues), rende le calcul approximatif, on déduit, du fait que $(\Delta G^\circ_{298})_{VIII} = (28{,}694) > (\Delta G^\circ_{298})_{IX} = (-39{,}854) > (\Delta G^\circ_{298})_X = (-45{,}079)$, que la solubilité des oxydes dans les acides va croissant dans cette série, autrement dit que dans la série Ga_2O_3 — In_2O_3 — Tl_2O_3 le dernier oxyde est le plus basique.

Tendance à manifester des degrés d'oxydation différents. Analysons les phénomènes dans lesquels un élément donné manifeste des degrés d'oxydation différents dans une même réaction. Envisageons ces phénomènes en prenant pour exemple la disproportionnation, en nous bornant aux oxydes des éléments appartenant aux grandes périodes, notamment au sous-groupe du germanium. Il s'agit donc des réactions

$$E^0(cr) + \overset{+4}{E}O_2(cr) = 2\overset{+2}{E}O(cr)$$

où E = Ge, Sn, Pb. Dès lors les réactions en question s'écriront

$$Ge(cr) + GeO_2(cr) = 2GeO\ (cr) \quad (XI)$$

$$Sn(cr) + SnO_2(cr) = 2SnO(cr) \quad (XII)$$

$$Pb(cr) + PbO_2(cr) = 2PbO(cr,\ I) \quad (XIII)$$

On trouve dans les tables que les valeurs de ΔG°_{298} pour les réactions sus-indiquées sont égales à 19,689 (XI), 1,45 (XII) et —38,22 kcal (XIII). Ces chiffres signifient que la première réaction doit se dérouler de droite à gauche, que SnO_2 n'est que légèrement plus stable que SnO et enfin que la dernière réaction s'effectue de gauche à droite. En généralisant les faits exposés, on arrive à la conclusion que le degré d'oxydation +4 est plus caractéristique du germanium, alors que le degré d'oxydation +2 est propre au plomb; en d'autres termes, $\overset{+2}{Ge}$ est un réducteur et $\overset{+4}{Pb}$, un oxydant énergétique.

Il est facile d'aboutir à des résultats analogues en ce qui concerne les autres sous-groupes, notamment celui de l'arsenic: les composés de $\overset{+5}{As}$ se montrent plus stables que ceux de $\overset{+3}{As}$, tandis que dans les composés de bismuth l'état $\overset{+5}{Bi}$ n'est pas typique pour cet élément.

Insistons sur un exemple de plus illustrant l'influence qu'exerce la variation du degré d'oxydation sur les propriétés des composés chimiques. Dans la série $HClO(s)—HClO_2(s)—HClO_3(s)—HClO_4(s)$ la force des acides va croissant. Il est possible d'en juger même d'après les données peu cohérentes et approchées dont nous disposons. Telles sont les valeurs approchées de ΔG°_{298} pour HClO(s) (—19,17) et $HClO_4(s)$ (~20). Lesdites valeurs entrant dans $(\Delta G^\circ_{298})_{réaction}$ avec le signe contraire, on en conclut que $HClO_4$ est l'acide le plus fort.

Périodicité secondaire. La variation irrégulière de propriétés des éléments et des composés, responsable du phénomène dit *périodicité secondaire*, se manifeste également dans le caractère de variation des valeurs de ΔG°_{298}. Montrons cette particularité en prenant pour exemple les oxydes des éléments du groupe IV: si dans la série $CO_2(g)—$ $—SiO_2$ (quartz)$—TiO_2$ (rutile)$—ZrO_2(cr)—HfO_2(cr)$ les valeurs de ΔG°_{298} varient de façon monotone, dans le sous-groupe principal cette variation manque de régularité (fig. 91).

Quelques relations à signaler. Aux règles envisagées on peut en ajouter d'autres. Autant que l'on sache, les éléments situés en diagonale dans le système périodique manifestent une certaine ressemblance. C'est ainsi que Al révèle une ressemblance diagonale avec Be (les deux métaux ont des températures d'ébullition voisines, résistent bien à l'eau froide, leurs carbonates sont fragiles

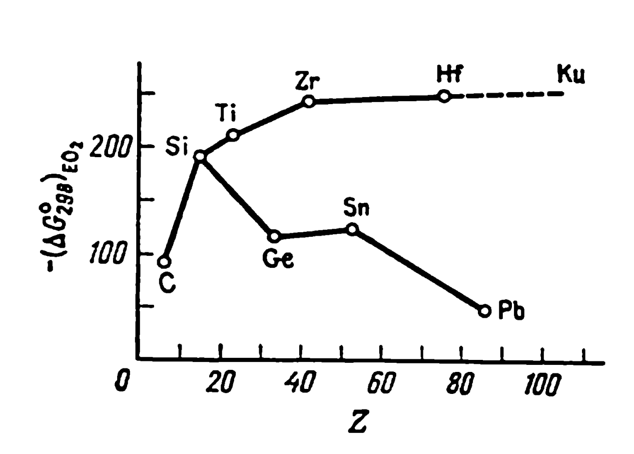


Fig. 91. Variation de l'énergie standard de Gibbs ΔG°_{298} (kcal/mole) pour la formation des oxydes des éléments appartenant au groupe IV

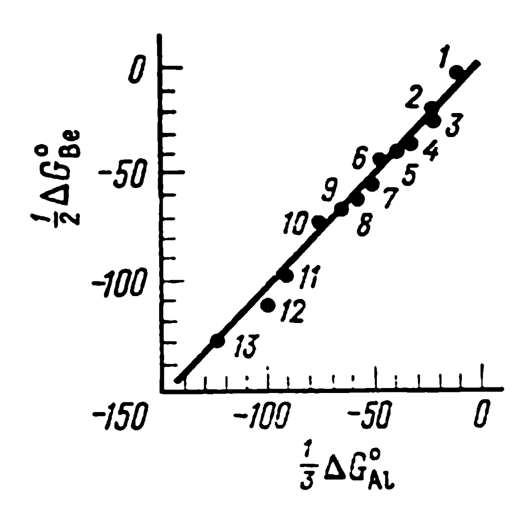
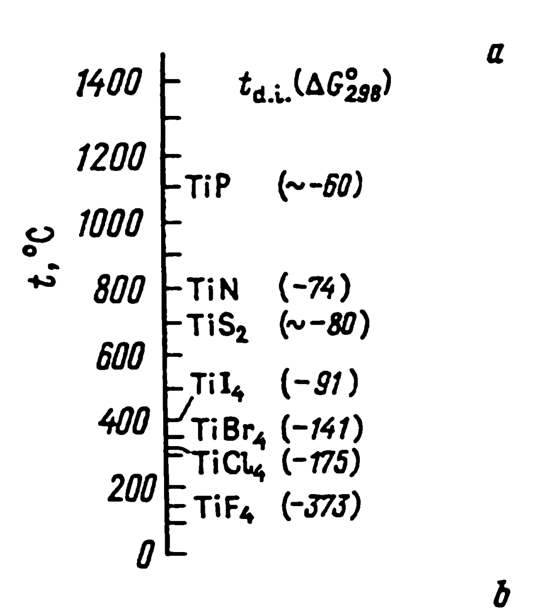


Fig. 92. Relation entre les variations d'énergies standard de Gibbs ΔG°_{298} (kcal/Eq-g) pour la formation des composés d'aluminium et de béryllium présentant des analogies:

1 — AlCl(g) et BeCl(g); *2* — AlN e BeN; *3* — Al_2S_3 et BeS; *4* — AlI_3 et BeI_2; *5* — $AlBr_3$ et $BeBr_2$; *6* — Al_2Cl_6(g) et Be_2Cl_4(g); *7* — $AlCl_3$ et $BeCl_2$; *8* — Al^{+3} (s) et Be^{+2}(s); *9* — Al_2O_3 et BeO; *10* — $H_3Al(OH)_6$ et $H_2Be(OH)_4$; *11* — $Al(OH)_3$ et $Be(OH)_2$; *12* — AlF_3 et BeF_2; *13* — $Al_2(SO_4)_3$ et $BeSO_4$



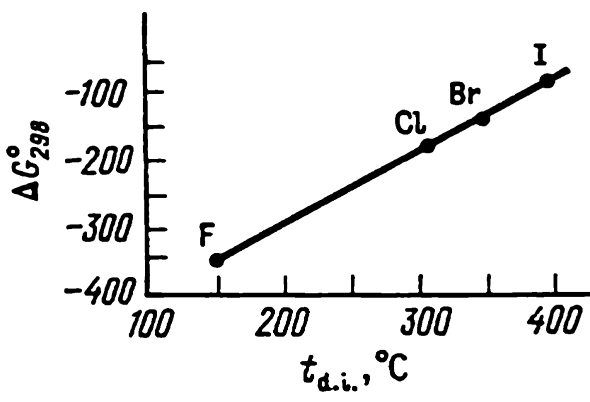


Fig. 93. Température du début d'interaction $t_{d.i}$ (°C) du titane avec quelques-uns des corps simples; entre parenthèses sont indiquées les valeurs des variations d'énergie standard de Gibbs ΔG°_{298} (kcal/mole) pour la formation des composés correspondants (*a*); relation entre $t_{d.i}$ et ΔG°_{298} (pour la formation de $TiHal_4$ (Hal = F, Cl, Br, I) (*b*)

et réagissent avec l'eau d'une façon similaire, les deux éléments ont une tendance à la complexation, etc.). La figure 92 met en évidence cette ressemblance: pour la quasi-totalité des corps présents

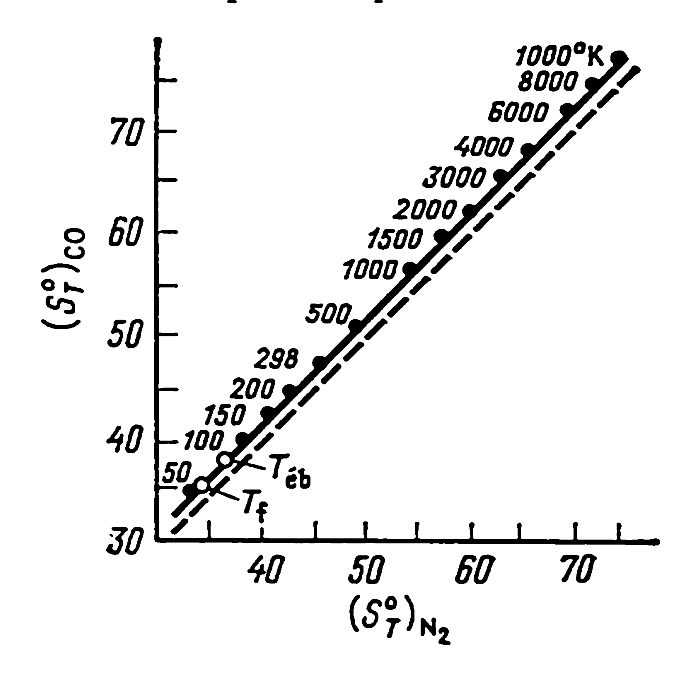


Fig. 94. Relation entre les entropies standard S_T° (UE) de l'azote et de l'oxyde de carbone aux températures égales T (K)

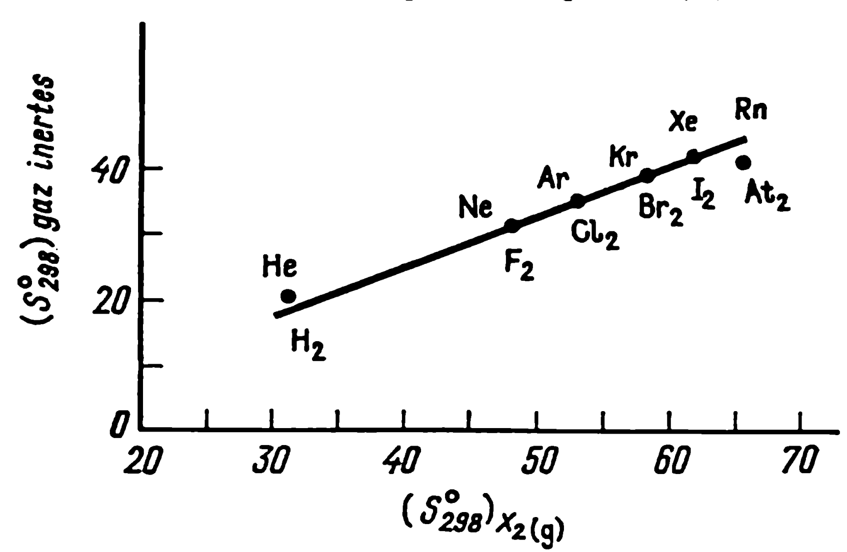


Fig. 95. Relation entre les entropies standard S_{298}° (UE) des halogènes et des gaz nobles

dans le dessin les points se situent dans le voisinage immédiat de la droite traduisant une affinité chimique identique *.

Il existe vraisemblablement une relation symbathe entre la température du début de la réaction d'un corps simple donné avec d'autres

* Elle correspond à la relation (II.12) dans laquelle A ≃ 1 et B ≃ 0.

corps et l'affinité chimique entre eux (fig. 93,*a*); bien plus, pour des corps similaires cette relation symbathe a un caractère quantitatif (fig. 93,*b*).

La relation symbathe entre l'augmentation d'entropie de corps similaires et leur échauffement permet quelquefois de recourir à une relation linéaire approchée

$$S_N \cong AS_M + B,$$

dans laquelle les valeurs de l'entropie des corps analogues M et N sont confrontées à une température égale. En cas d'une forte ressemblance des corps comparés, A sera voisin de l'unité; l'azote et l'oxyde de carbone peuvent en servir d'exemple: pour eux, dans un intervalle de 50 à 10 000 K on a

$$(S_T^\circ)_{CO} \cong (S_T^\circ)_{N_2} + 1{,}5,$$

l'erreur moyenne étant de 0,8 UE (fig. 94), c.-à-d. que leurs entropies sont égales en première approximation. L'analogie des propriétés de CO et N_2 est due aux positions consécutives de C, N et O dans le système périodique.

La figure 95 révèle que l'hydrogène est un corps analogue (d'une façon incomplète, bien entendu) aux halogènes.

2. Sous-groupes secondaires

Activité chimique. Une réactivité plus faible des éléments appartenant aux sous-groupes secondaires comparativement aux éléments des sous-groupes principaux est confirmée par les exemples suivants:

a) Affinité du potassium et du cuivre aux halogènes:

KF (cr)	KCl (cr)	KBr (cr)	KI (cr)
—128,515	—97,70	—90,20	—77,66
CuF (cr)	CuCl (cr)	CuBr (cr)	CuI (cr)
—50	—28,70	—23,80	—16,65

Une série analogue à celle qui est donnée ci-dessus (série inférieure) s'obtient également pour $CuHal_2$: si $(\Delta G^\circ_{298})_{CuF_2} = -116{,}582$, $(\Delta G^\circ_{298})_{CuI_2} = -3$ kcal. En effet, le premier composé accuse la décomposition à 950 °C, alors que le second se désintègre dès la température normale.

b) Si pour la réaction

$$2Rb(cr) + {}^1/{}_2O_2(g) = Rb_2O(cr)$$

$\Delta G^\circ_{298} = -70$ kcal, on a pour la réaction

$$2Ag(cr) + {}^1/{}_2O_2(g) = Ag_2O(cr)$$

$\Delta G^\circ_{298} = -2{,}69$ kcal. La première quantité traduit une forte affinité du rubidium à l'oxygène (le rubidium s'oxyde facilement), la seconde répond à la fragilité de l'oxyde d'argent.

c) Si pour la réaction

$$SrO(cr) + SO_3(g) = SrSO_4(cr)$$

$\Delta G^\circ_{298} = -97{,}45$ kcal, on a pour la réaction

$$CdO(cr) + SO_3(g) = CdSO_4(cr)$$

$\Delta G^\circ_{298} = -53{,}39$ kcal. Ces chiffres sont confirmés en confrontant la réaction

$$Sr(cr) + S(rhomb) + 2O_2(g) = SrSO_4(cr),$$

pour laquelle $\Delta G^\circ_{298} = -323{,}46$ kcal, avec la réaction

$$Cd(cr) + S(rhomb) + 2O_2(g) = CdSO_4(cr),$$

pour laquelle $\Delta G^\circ_{298} = -196{,}91$ kcal.

A l'intérieur d'un sous-groupe, la stabilité des composés d'un même type va décroissant. En voici un exemple:

ZnO (cr)	CdO (cr)	HgO (cr,I)
—76,64	—54,81	—14,02

La variation des valeurs de ΔG°_{298} dans cette série de corps correspond au décroissement de leur stabilité thermique (ZnO se sublime à 1950 °C sans décomposition, alors que HgO se décompose à 480 °C), décroissement déterminé par la croissance de la polarisation dans la série Zn—Cd—Hg.

Cette différence que présentent les composés des éléments appartenant aux sous-groupes secondaires par rapport aux composés des éléments appartenant aux sous-groupes principaux est illustrée, à l'aide de deux exemples de plus, par la figure 96.

Les sulfures présentent une variation de ΔG°_{298} analogue à celle qui vient d'être décrite:

ZnS (cr)	CdS (cr)	HgS (cr)
—47,973	—36,51	—12,1

L'affinité des métaux au soufre étant plus faible qu'à l'oxygène, ces composés subiront la décomposition à des températures plus basses.

Considérons un autre exemple:

CrI_2 (cr)	MoI_2 (cr)	WI_2 (cr)
—55	—13	—3

Il est en accord avec le fait que le chrome se combine à chaud à tout halogène, le tungstène ne réagissant qu'avec le chlore.

Tout en illustrant les différences entre les propriétés des éléments appartenant aux sous-groupes principaux et secondaires, il ne faut

pas non plus perdre de vue les exemples prouvant leur ressemblance. Ainsi, bien que ΔG°_{ZnO} (—76,64 kcal/mole) soit à peu près deux fois inférieur (en valeur absolue) à ΔG°_{MgO} (—135,985), les tendances de

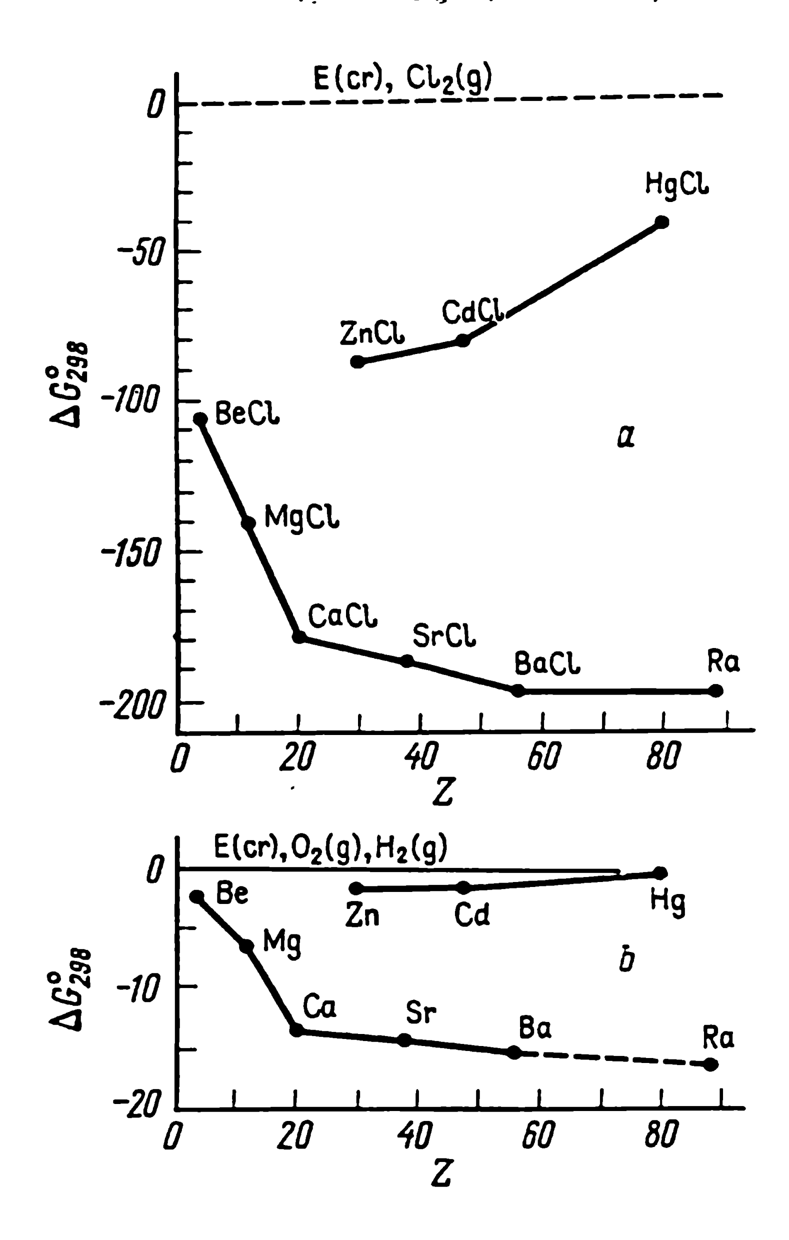


Fig. 96. Dépendance de ΔG°_{298} (kcal/mole) pour la formation des chlorures cristallins (*a*) et des hydroxydes cristallins (*b*) des éléments appartenant au groupe II, vis-à-vis du numéro atomique *Z* de l'élément

ces deux oxydes à réagir avec un coréactif donné sont commensurables, ce dont on peut juger d'après la proximité de la droite de la figure 97 vis-à-vis du pointillé correspondant aux affinités chimiques égales (la disposition des points montre que MgO est un oxyde un peu plus basique que ZnO).

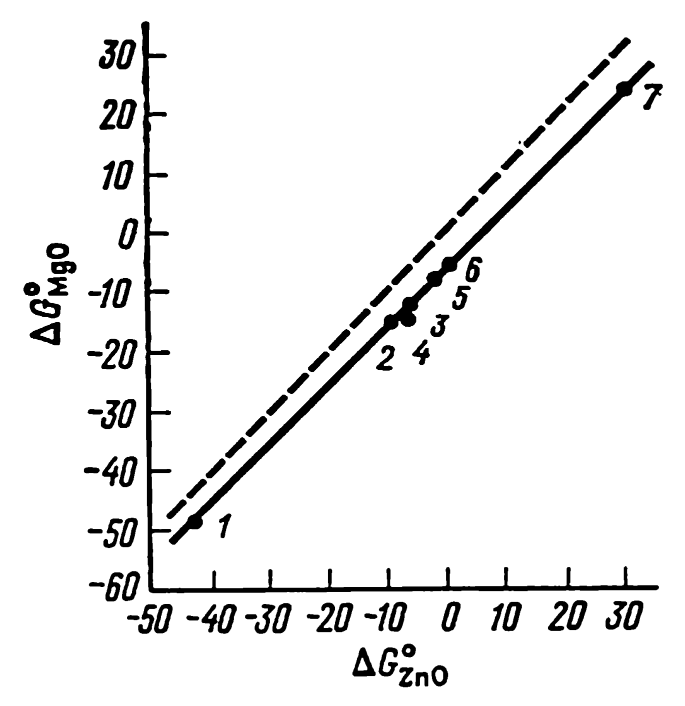


Fig. 97. Relation entre les énergies standard de Gibbs ΔG° (kcal/mole) pour les réactions des oxydes de zinc et de magnésium avec des corps variés:

1 — $EO(cr) + SO_3(l) = ESO_4(cr)$
2 — $2EO(cr) + SiO_2$ (quartz α) $= E_2SiO_4(cr)$
3 — $EO(cr) + MoO_3(cr) = EMoO_4$ (cr)
4 — $EO(cr) + CO_2(g) = ECO_3(cr)$
5 — $EO(cr) + SiO_2$(quartz α) $= ESiO_3(cr)$
6 — $EO(cr) + H_2O(l) = E(OH)_2(cr)$
7 — $EO(cr) + N_2O_5(g) = E(NO_3)_2(cr)$

Contraction lanthanidique. La nature chimique des éléments de la période VI (VII) est influencée par la contraction lanthanidique (actinidique). Par suite de la contraction lanthanidique, de nombreuses propriétés des composés formés par les éléments de la période V, tout en étant différentes des mêmes propriétés des composés formés par les éléments correspondants (appartenant au même sous-groupe) de la période IV, présentent des analogies avec les propriétés des composés fournis par les éléments de la période VI. En voici quelques exemples:

TiN (cr)	V_2O_5 (cr)	MnO_4^- (s)
—73,637	—339,4	—105,23
ZrN (cr)	Nb_2O_5 (cr)	TcO_4^- (s)
—80,47	—421,6	—150,63
HfN (cr)	Ta_2O_5 (cr)	ReO_4^- (s)
—81,4	—457,1	—167,1

A ces exemples on peut en ajouter bien d'autres. A cet égard, il y a intérêt à envisager la variation des valeurs de ΔG°_{298} dans les séries TiO_2—ZrO_2—HfO_2 (p. 281), CrI_2—MoI_2—WI_2 (p. 285).

Les entropies des corps analogues présentent elles aussi des valeurs serrées :

	$PbWO_4$ (cr)	$PbMoO_4$ (cr)
S°_{298}, UE . .	40,2	39,7

La contraction lanthanidique est illustrée par la figure 98, un grand nombre de corps servant d'exemples. Pour les composés les plus variés, les points se situent à proximité de la ligne (droite en pointillé) correspondant à la relation (I.15) dans laquelle $A = 1$ et $B = 0$.

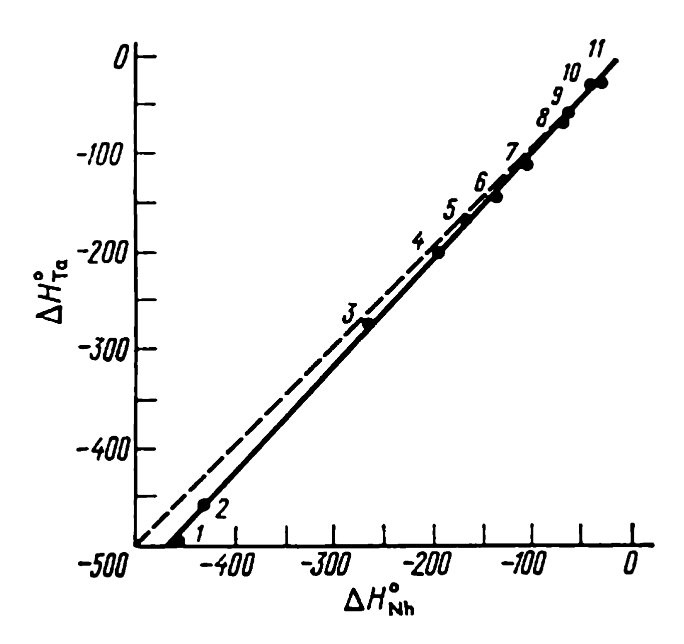


Fig. 98. Relation entre les chaleurs de formation standard ΔH° (kcal/mole) de divers composés de niobium et de tantale :
1 — E_2O_5, *2* — EF_5, *3* — $ECl_5 \cdot NH_4Cl$, *4* — ECl_5, *5* — ECl_4, *6* — EBr_5, *7* — EI_5, *8* — E_2N, *9* — EN, *10* — EC, *11* — EAl_3

Tendance à manifester des degrés d'oxydation différents. L'accentuation de la tendance à manifester un degré d'oxydation maximal, en ce qui concerne les éléments des sous-groupes secondaires (à la différence des éléments des sous-groupes principaux), ressort des exemples suivants :

CrO_3 (cr)	MoO_3 (cr)	WO_3 (cr)
—120,7	—159,7	—182,62

La différence de ces chiffres est à l'origine du fait que CrO_3 est un puissant oxydant, alors que WO_3 s'évapore sans décomposition.

En envisageant la série

Mn_2O_7 (cr)	Tc_2O_7	Re_2O_7 (cr)
~—130	—224,1	—255,0

on arrive à la conclusion sur l'accroissement de stabilité (la chute du pouvoir oxydant) dans cette série d'oxydes. En effet, le premier composé bout à 90 °C, le deuxième, à 260 °C, le troisième, à environ 600 °C sans décomposition.

L'atténuation de la tendance à avoir un degré d'oxydation inférieur est illustrée par les données suivantes:

V_2O_4 (cr)	V_2O_5 (cr)
—315,2	—339,4
Nb_2O_4 (cr)	Nb_2O_5 (cr)
—354,5	—421,6 .

Au fur et à mesure que le degré d'oxydation des éléments augmente, les propriétés acides de leurs composés deviennent de plus en plus nettes. Ainsi, dans la série $MnO—Mn_2O_3—MnO_2—Mn_2O_7$ les propriétés basiques vont en s'affaiblissant. Les données qui vont suivre confirment cette constatation:

$$MnO(cr) + H_2O(l) = Mn(OH)_2(cr), \ \Delta G^\circ_{298} = -3,947$$

et

$$Mn_2O_3(cr) + 3H_2O(l) = 2Mn(OH)_3(cr), \ \Delta G^\circ_{298} = 17,559$$

Un autre exemple est donné par les réactions:

$$^1/_2Co(OH)_3(cr) + HCl(s) = {}^1/_2CoCl_2(s) + H_2O(l)$$

et

$$^1/_3Co(OH)_3(cr) + HCl(s) = {}^1/_3CoCl_3(s) + H_2O(l) \ .$$

pour lesquelles les valeurs de ΔG°_{298} sont égales à —2,62 et 1,15 kcal/mole de H_2O respectivement.

Ressemblance aux éléments des sous-groupes principaux dans les degrés d'oxydation supérieurs. Il est connu que la différence entre les éléments des sous-groupes principaux et secondaires est considérable pour les degrés d'oxydation inférieurs (y compris l'oxydation nulle) et devient moins marquée dans les degrés d'oxydation supérieurs. L'exemple donné ci-dessous vient étayer cette constatation:

$^1/_2 \overset{+3}{Cr_2}O_3$ (cr)	$\overset{+4}{S}O_2$ (g)
—126,6	—71,752
$K_2\overset{+6}{Cr}O_4$ (cr)	$K_2\overset{+6}{S}O_4$ (cr)
—308,26	—314,62

On est en mesure de juger de la dissemblance entre le chrome et le soufre rien que d'après la forte différence entre les valeurs de ΔG°_{298}

de leur formation, en faisant abstraction de leurs degrés d'oxydation inégaux et de leurs diverses charges effectives qu'ils ont dans leurs oxydes, ainsi que de leurs états d'agrégation différents. En même temps, le chromate et le sulfate se ressemblent, ce qui ressort également des valeurs serrées de leurs entropies standard qui sont égales à 47,8 et 41,96 UE respectivement.

Autre exemple : $\overset{0}{Mn}$ n'a rien de commun avec $\overset{0}{Cl_2}$; les composés de $\overset{+3}{Mn}$ ne ressemblent pas à ceux de $\overset{+3}{Cl}$; mais $\overset{+7}{Mn}$ est analogue à $\overset{+7}{Cl}$ (les propriétés des anions $\overset{+7}{Mn}O_4^-$ et $\overset{+7}{Cl}O_4^-$ présentent notamment des analogies). Ainsi, $(S^\circ_{298})_{KMnO_4} = 41{,}0$ et $(S^\circ_{298})_{KClO_4} = 36{,}1$ UE. On peut aussi signaler cette coïncidence: $(S^\circ_{298})_{Na_2SO_4} = 35{,}7$; $(S^\circ_{298})_{Na_2MnO_4} = 38{,}7$ UE.

3. Périodes

Activité chimique. L'affinité chimique mutuelle des éléments s'accentue au fur et à mesure de l'éloignement des positions qu'ils occupent soit dans une même période soit dans leurs périodes respectives, comme il ressort des données suivantes:

$^1/_3$ BN (cr)	$^1/_2$ BeO (cr)	LiF (cr)
$^1/_3$ (—54,195)	$^1/_2$ (—136,12)	—139,746
$^1/_3$ Na_3Sb (cr)	$^1/_2$ Na_2Te (cr)	NaI (cr)
$^1/_3$ (∼—50)	$^1/_2$ (—83)	—68,193

Les propriétés des composés des éléments *s* comme des éléments *p* diffèrent d'une façon considérable d'un élément à un autre, celles des composés des éléments *d* présentent davantage d'analogies, alors que la ressemblance des composés des éléments *f* est encore mieux prononcée. Ces différences influent sur les caractéristiques des corps représentant les courtes et les longues périodes. En voici un exemple (voir fig. 25):

KCl (cr)			$CaCl_2$ (cr)		$ScCl_3$ (cr)
—97,70			—179,05		—207,8:
$TiCl_3$ (cr)	VCl_3 (cr)		$CrCl_3$ (cr)	$MnCl_3$ (cr)	$FeCl_3$ (cr)
—156,341	—123,45		—118,0	∼—103	—79,824
$CeCl_3$ (cr)		$PrCl_3$ (cr)		$NdCl_3$ (cr)	$PmCl_3$ (cr)
—239,7		—234,5		—230,1	∼—234
$SmCl_3$ (cr)		$EuCl_3$ (cr)		$GdCl_3$ (cr)	$TbCl_3$ (cr)
—233		—200,0		—222,5	—224

Ici, tout comme dans le cas de l'analyse des éléments appartenant à un même sous-groupe, on observe une certaine règle quantitative. La figure 99 la met en évidence à l'aide d'un exemple concret.

Montrons la ressemblance entre les éléments de la triade du fer en prenant pour exemple les hydroxydes, les chlorures, les carbonates,

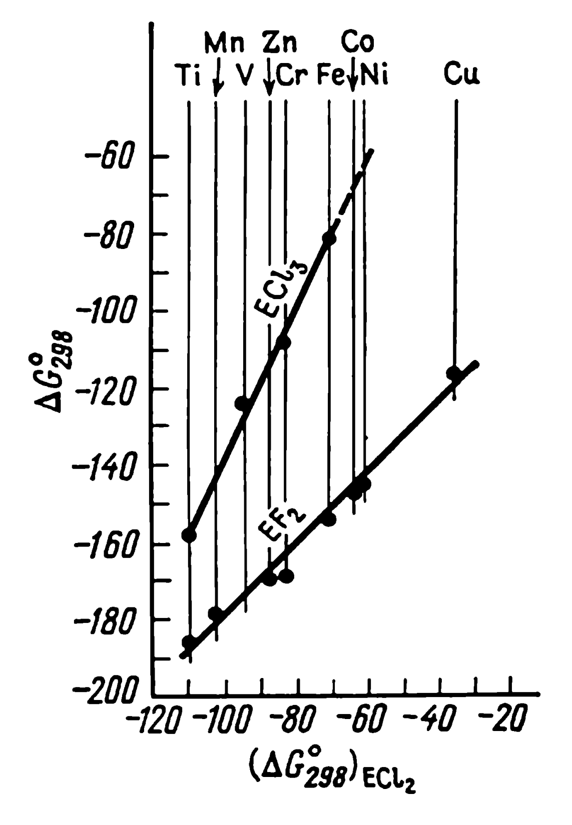


Fig. 99. Relation entre les variations d'énergie standard de Gibbs ΔG°_{298} (kcal/mole) pour la formation des dichlorures cristallins des éléments *d* appartenant à la quatrième période et pour la formation de leurs difluorures et trichlorures cristallins

les oxydes et les sulfures des éléments qui le constitue:

$Fe(OH)_2$ (cr)	$FeCl_2$ (cr)	$FeCO_3$ (cr)	FeO (cr)	FeS (cr)
—114,66	—72,26	—158,96	—58,389	—24,09
$Co(OH)_2$ (cr)	$CoCl_2$ (cr)	$CoCO_3$ (cr)	CoO (cr)	CoS (cr)
—109,3	—63,884	153,0	—51,4	—20,2
$Ni(OH)_2$ (cr)	$NiCl_2$ (cr)	$NiCO_3$ (cr)	NiO (cr)	NiS (cr)
—109,55	—61,671	—147,688	—50,573	—18,371

Propriétés acides et basiques. Examinons la variation des propriétés acides et basiques en citant en exemple quelques réactions mettant en jeu les composés des éléments appartenant à la troisième période.

a) Réaction d'un oxyde basique avec l'eau:

$$Na_2O(cr) + H_2O(l) = 2NaOH(cr),\quad \Delta G^{\circ}_{298} = -34,904$$
$$MgO(cr) + H_2O(l) = Mg(OH)_2(cr),\ \Delta G^{\circ}_{298} = -6,562$$
$$Al_2O_3(cr) + 3H_2O(l) = 2Al(OH)_3(cr),\ \Delta G^{\circ}_{298} = -4,721$$

En rapportant le calcul à 1 mole de H_2O, on obtient —34,904; —6,562 et —1,57 kcal respectivement. Ces résultats s'accordent, premièrement, avec le fait que Na_2O est l'oxyde le plus basique,

MgO possède une moindre affinité à l'eau et Al_2O_3 est pratiquement sans action sur elle; deuxièmement, avec le fait que NaOH est une base forte, $Mg(OH)_2$, une base de force moyenne, et $Al(OH)_3$, un composé amphotère.

b) Réaction d'un oxyde acide avec l'eau:

$$P_4O_{10}(cr) + 6H_2O(l) = 4H_3PO_4(cr), \ \Delta G^\circ_{298} = -84,974$$
$$SO_3(cr) + H_2O(l) = H_2SO_4(l), \ \Delta G^\circ_{298} = -19,28$$

C'est ce qui donne, en calculant en 1 mole de H_2O, —14,16 et —19,28 kcal respectivement. Il s'ensuit que dans la série P_4O_{10}—SO_3 la réactivité va croissant (alors que dans la série H_3PO_4—H_2SO_4 il en est ainsi pour la force des acides). On aboutit à des résultats analogues lorsque l'on analyse les réactions des oxydes acides avec un oxyde basique quelconque au lieu de H_2O.

Tendance à manifester des degrés d'oxydation différents. Montrons cette tendance caractéristique des composés des éléments dont les propriétés ont des analogies, en citant en exemple la triade du fer. Il importe non seulement que la stabilité de $Me(OH)_2$ comme de $Me(OH)_3$ croît du nickel au fer; il faut aussi prendre en considération la conclusion qui découle de l'analyse des valeurs de ΔG°_{298} pour les réactions

$$Fe(OH)_2(cr) + {}^1/{}_2O_2(g) + {}^1/{}_2H_2O(l) = Fe(OH)_3(cr)$$
$$Co(OH)_2(cr) + {}^1/{}_2O_2(g) + {}^1/{}_2H_2O(l) = Co(OH)_3(cr)$$
$$Ni(OH)_2(cr) + {}^1/{}_2O_2(g) + {}^1/{}_2H_2O(l) = Ni(OH)_3(cr)$$

En partant des données indiquées aux tables, on obtient pour elles respectivement $\Delta G^\circ_{298} = -24,21$; —4,897 et +8,839 kcal. Ces chiffres signifient que parmi les six hydroxydes le pouvoir oxydant maximal est propre à $Ni(OH)_3$ et le pouvoir oxydant minimal, à $Fe(OH)_2$. Etendant cette conclusion aux divers composés de $\overset{+2}{E}$ et $\overset{+3}{E}$ (E = Fe, Co, Ni), on arrive à la conclusion que l'état $\overset{+3}{Fe}$ est plus caractéristique du fer comme $\overset{+2}{Ni}$ du nickel, d'où l'on conclut en particulier que $\overset{+3}{Ni}$ oxydera $\overset{+2}{Fe}$.

La variation de la tendance à la disproportionnation suivant la position dans la période est mise en évidence par l'exemple suivant:

$$2Au(cr) + AuCl_3(cr) = 3AuCl(cr), \ \Delta G^\circ_{298} = 2,3$$
$$Hg(l) + HgCl_2(cr) = Hg_2Cl_2(cr), \ \Delta G^\circ_{298} = -7,15$$
$$2Tl(cr) + TlCl_3(cr) = 3TlCl(cr), \ \Delta G^\circ_{298} = -62,624$$

Il est possible d'en tirer quelques conclusions, notamment sur la nécessité de disposer d'un oxydant actif pour pouvoir convertir

$\overset{+1}{\mathrm{Tl}}$ en $\overset{+3}{\mathrm{Tl}}$. En prolongeant mentalement cette série jusqu'à Bi inclus, on conclut que $\overset{+2}{\mathrm{Pb}}$ devra être préféré à $\overset{+4}{\mathrm{Pb}}$ et que les composés de $\overset{+5}{\mathrm{Bi}}$ seront instables.

CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR L'AFFINITÉ CHIMIQUE

En conformité avec (II.10), l'influence de la température sur l'affinité chimique est déterminée par le signe et la valeur de ΔS. C'est ce qui permet, en recourant au chauffage (ou au refroidissement), d'accentuer ou d'affaiblir la réactivité d'un corps ou d'un ensemble de corps, de favoriser le déroulement d'une réaction voulue (par rapport à l'ensemble des réactions indésirables compétitives, c.-à-d. ayant des valeurs voisines de ΔG), etc. Si $\Delta S > 0$, la réalisation du processus aux températures élevées favorise le déroulement de celui-ci; cette mesure s'impose tout particulièrement dans les cas où, à basse température, la réaction, malgré une valeur négative de ΔG ne marche pas en vertu d'une passivité chimique des réactifs. Ainsi, bien que pour la réaction

$$NH_3(g) + CuO(cr) = N_2(g) + \\ +Cu(cr) + H_2O(g)$$

$\Delta G < 0$ ($\Delta G^\circ_{298} = -19{,}725$), elle ne s'effectue point à froid; or, une élévation de température déclenche la réaction, car tout en la favorisant cinétiquement, elle ne compromet nullement l'affinité de NH_3 à CuO et même l'amplifie, étant donné qu'en l'occurrence $\Delta S > 0$ ($\Delta S^\circ_{298} = 42{,}568$ UE).

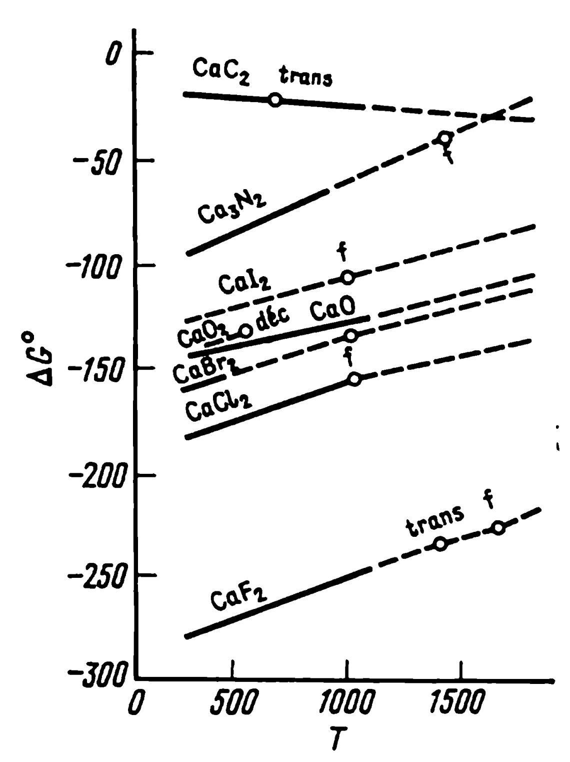


Fig. 100. Relation entre la variation d'énergie standard de Gibbs ΔG° (kcal/mole) pour la formation de certains composés de calcium et la température T (K):
tr — température de la transformation allotropique; *f* — température de fusion; *d* — température de décomposition

Dans tous les cas où la réaction donne lieu à une réduction de volume, autrement dit lorsque $\Delta S < 0$, l'élévation de température provoque un accroissement de ΔG. Il en est ainsi notamment pour

les réactions de formation de la plupart des composés solides à partir de corps simples. Les figures 100 et 101 illustrent ce phénomène, en prenant pour exemple la formation d'un certain nombre de composés de calcium et de zinc. Les conclusions signalées plus haut sur le décroissement de l'activité dans la série F_2—Cl_2—Br_2—I_2 et sur une réactivité plus riche des éléments du sous-groupe IIA par rapport aux éléments du sous-groupe IIB sont également valables pour les températures élevées.

Dans la série $Cl_2(g)$—$Br_2(g)$—$I_2(g)$, l'élévation de température produit, en vertu de la diminution de la chaleur de dissociation, un effet qui s'atténue progressivement quand on va de Cl_2 à Br_2 et I_2, car l'influence exercée par la température sur l'équilibre de la dissociation de Hal_2 est d'autant plus considérable que cette molécule est plus stable. La figure 102 illustre ce qui vient d'être dit. Comparons, par exemple, les degrés d'inclinaison des tangentes par rapport aux courbes $K_{éq} = f(T)$ pour $T = 1\,250$ K. Le fait que ces courbes s'infléchissent vers l'axe des ordonnées, qui signifie un ralentissement de la croissance

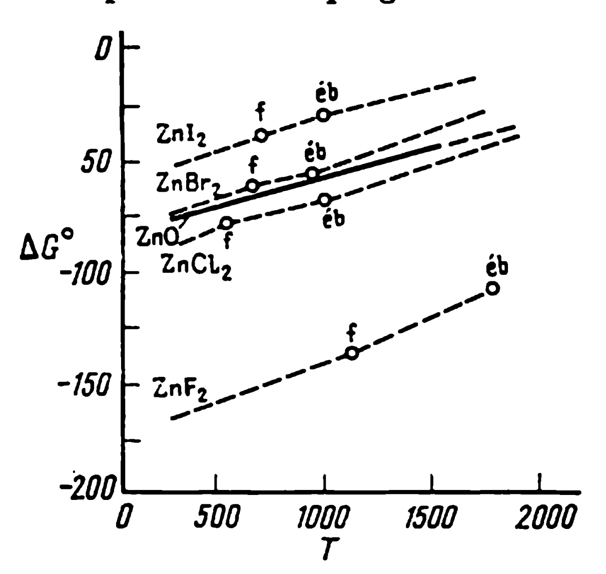


Fig. 101. Relation entre la variation d'énergie standard de Gibbs $\Delta G°$ (kcal/mole) pour la formation de certains composés de zinc et la température T (K) :

f — température de fusion ; *éb* — température d'ébullition

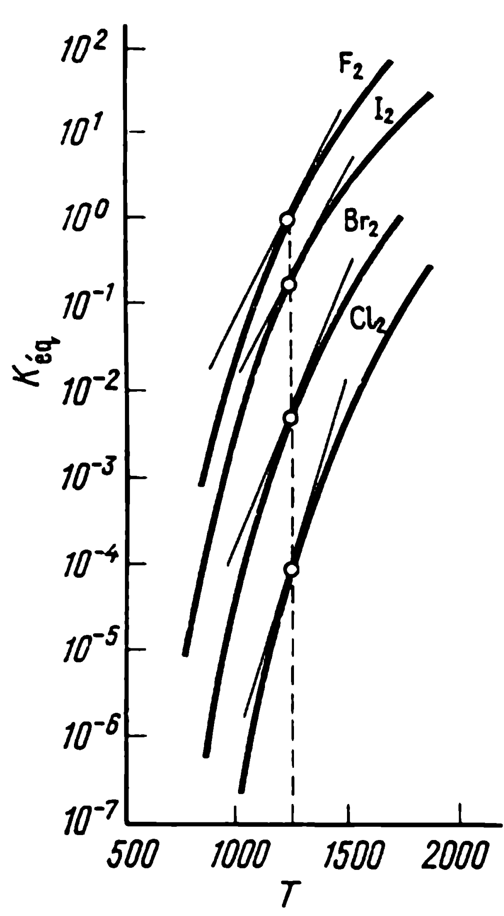


Fig. 102. Relation entre la constante d'équilibre $K_{éq}$ dans la réaction

$$Hal_2\,(g) = 2\,Hal\,(g)$$

vis-à-vis de la température T (K)

(Hal = F, Cl, Br, I)

de $K_{éq}$ avec T, traduit en même temps le phénomène consistant dans un décroissement de la chaleur de dissociation de chacun des corps en question en fonction de l'élévation de température. La figure 102 fait en outre ressortir que dans la série F_2—Cl_2—Br_2—I_2 le fluor occupe une position à part; la stabilité de ses molécules est nettement inférieure à celle des molécules de chlore (comparons, à une température donnée, les ordonnées et les pentes des droites). Cette particularité du fluor est également à l'origine du décroissement considérable de l'énergie de Gibbs lors de la formation des fluorures (notamment de CF_4, CaF_2 et ZnF_2).

En cas de réactions parallèles, il faut tenir compte de l'influence qu'exerce la température sur chacune d'elles.

C'est ainsi que dans les réactions

$$NH_4NO_3(cr) \longrightarrow \begin{cases} N_2O(g) + H_2O(g) & \text{(A)} \\ N_2(g) + O_2(g) + H_2O(g) & \text{(B)} \end{cases}$$

opérées à chaud ($\Delta S > 0$), les valeurs de ΔG°_{298} sont égales à +14,186 et —10,698 kcal respectivement. Un déroulement plus intensif de la seconde réaction doit aussi avoir lieu aux températures accrues, étant donné que $\Delta S_B > \Delta S_A$. En effet, $(\Delta S^\circ_{298})_A = 61{,}556$ UE, alors que $(\Delta S^\circ_{298})_B = 103{,}78$ UE.

Nous avons déjà signalé que pour les réactions mettant en jeu des corps analogues $\Delta S \cong$ const. C'est ainsi que pour les réactions

$$E(cr) + {}^1/{}_2O_2(g) = EO(cr)$$

on a $\Delta S^\circ_{298} = -24{,}02$ (ZnO), —23,77 (CdO) et 25,84 UE (HgO, I). Un certain écart de ΔS°_{298} pour HgO s'explique par le fait que cette quantité se rapporte au mercure liquide. Les valeurs de $\Delta H^\circ_{298} =$ = —83,80 (ZnO), —61,90 (CdO) et —21,72 kcal (HgO) nous portent à conclure que: a) la stabilité va décroissant dans la série ZnO—CdO—HgO; b) ces oxydes deviennent plus fragiles avec l'élévation de température; c) l'oxyde de mercure sera le moins stable (il doit accuser la décomposition à

$$T \cong \frac{21{,}72 \cdot 1000}{25{,}84} = 840 \text{ K}$$

un calcul précis fournit 750 K, l'expérience donne ~750 K). Ces derniers chiffres font ressortir que l'oxydation du mercure n'est possible qu'à basse température. En d'autres termes, HgO est une source toute indiquée d'oxygène.

Il importe que dans toutes les réactions à comparer les réactifs présentent un même état d'agrégation, faute de quoi les valeurs de ΔS ne coïncideront pas. Ainsi, les réactions

$$CaO + CO_2 = CaCO_3 \qquad \text{(XIV)}$$

et

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3 \qquad (XV)$$

sont analogues, mais $\Delta n^g_{XIV} = -1$, alors que $\Delta n^g_{XV} = 0$, aussi les valeurs de ΔG°_{XIV} deviennent-elles plus positives avec l'élévation de température, alors que celles de ΔG°_{XV} restent pratiquement inchangées. La conséquence en est que si

$$|(\Delta G^\circ_{298})_{XIV}| > |(\Delta G^\circ_{298})_{XV}|,$$

on aura, par exemple,

$$|(\Delta G^\circ_{1000})_{XIV}| < |(\Delta G^\circ_{1000})_{XV}|.$$

En d'autres termes, si, à basse température, CO_2 est un oxyde plus acide que SiO_2, la situation s'inversera à haute température.

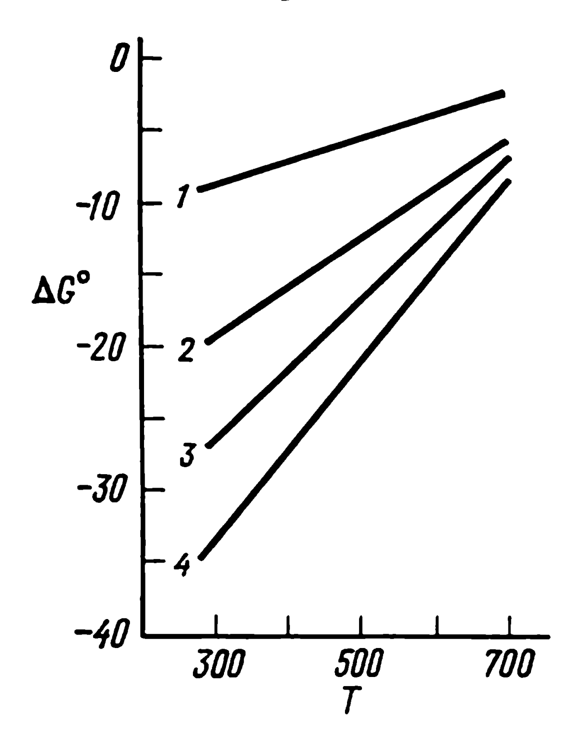


Fig. 103. Relation entre la variation d'énergie standard de Gibbs ΔG°(kcal/mole) et la température T (K) pour la réaction

$$Pt\ (cr) + n/2Cl_2\ (g) = PtCl_n\ (cr)$$

1 — $n = 1$; 2 — $n = 2$; 3 — $n = 3$; 4 — $n = 4$

Il y a intérêt à étudier l'influence exercée par la température sur la stabilité des composés résultant de la réaction d'un corps donné avec un autre corps quelconque, suivant le rapport dans lequel ils entrent dans la composition du produit de la réaction. Examinons une réaction du type

$$E(cr) = n/2Hal_2(g) = EHal_n(cr)$$

Avec l'augmentation de n le chauffage exercera une influence toujours croissante (étant donné que la croissance de n signifie une augmentation de la valeur absolue de ΔS). C'est pourquoi en l'occurrence l'élévation de température non seulement diminuera la stabilité des composés ($\Delta S < 0$) mais aussi aura pour conséquence un effacement des différences entre leurs stabilités individuelles.

La figure 103 illustre cette conclusion, les réactions

$$Pt(cr) + n/2Cl_2(g) = PtCl_n(cr)$$

servant d'exemples.

Affinité des éléments à l'oxygène. Examinons plus en détail les réactions du type

$$\frac{2l}{m} E(cr) + O_2(g) = 2/mE_lO_m \qquad (XVI)$$

La figure 104 représente la relation entre ΔG°_{298} et la température pour certains oxydes. Le dessin met en évidence que la décomposition des oxydes de métaux nobles doit se produire à des températures peu élevées, alors que la désintégration des oxydes de métaux actifs

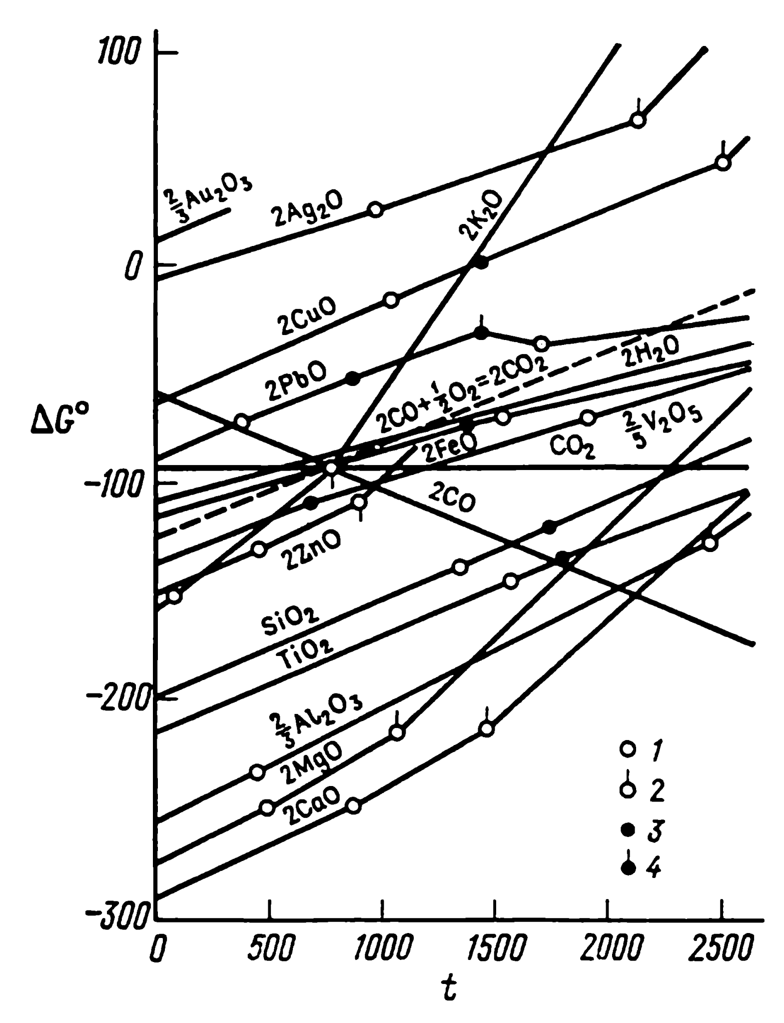


Fig. 104. Relation entre la variation d'énergie standard de Gibbs ΔG° (kcal/mole de O_2) pour la réaction

$$\frac{2l}{m}\,E\ (cr) + O_2\ (g) = \frac{2}{m}\,E_lO_m\ (cr)\ \text{et}\ t\ (°C):$$

1 — température de fusion de E ; 2 — température d'ébullition de E ; 3 — température de fusion de E_lO_m ; 4 — température d'ébullition de E_lO_m

nécessite une haute température; les oxydes des éléments du sous-groupe IIA sont plus stables que ceux des éléments du sous-groupe IIB. Plus bas passe la ligne $\Delta G^\circ = f\,(T)$, plus stable est E_lO_m et plus fort est le pouvoir réducteur de E. Ainsi, le silicium réduit tous les oxydes situés au-dessus; Al réduit le silicium en le faisant passer de Si à SiO_2; Ca est le réducteur le plus actif. En traçant dans ce graphique les lignes pour PbO_2, SnO_2 et GeO_2, nous pourrions nous

rendre compte que leur interaction avec l'abscisse donne des valeurs de t qui vont croissant. En effet, si PbO_2 est facilement sujet à la décomposition, la dégradation thermique de SnO_2 ne se produit qu'à 370 °C, tandis que celle de GeO_2 survient à $t > 700$ °C. Cette conclusion est en accord avec les résultats envisagés à la page 281.

Un certain parallélisme des portions correspondant aux basses températures sur les lignes $\Delta G_T^\circ = f(T)$ s'explique par le fait que pour tout élément intervenant dans les réactions du type (XVI) la grandeur Δn^g est la même ($\Delta n^g = -1$), alors que la différence

$$\frac{2}{m} S_{E_l O_m} - \frac{2l}{m} S_E$$

tout en variant d'un élément à un autre, reste cependant nettement inférieure à la grandeur S_{O_2}. Le carbone en fait la seule exception: étant donné que CO et CO_2 sont gazeux, on a pour la formation de CO_2 ($\Delta n^g = 0$) $\Delta S \cong 0$ et pour la formation de 2CO ($\Delta n^g = 1$) $\Delta S > 0$. Il en résulte que la ligne pour CO_2 est pratiquement horizontale, tandis que celle pour CO a une pente négative. Tout ce qui précède signifie qu'avec l'élévation de température la stabilité de tous les oxydes (hormis CO_2 et CO) décline, la stabilité de CO_2 demeure pratiquement invariée, alors que celle de CO se voit augmenter.

Il s'ensuit qu'une valeur absolue relativement élevée de ΔS dans la grande majorité des réactions du type (XVI) révèle une sensibilité de ΔG° (et de ΔG) à la température, c.-à-d. qu'elle traduit une influence notable qu'exerce la température sur l'affinité chimique de différents corps à l'oxygène.

Les valeurs à peu près égales de ΔS pour différentes réactions du type (XVI) à des températures relativement peu élevées font que l'ordre de succession des lignes $\Delta G = f(T)$ coïncide à peu près avec l'ordre de succession de ΔH pour ces corps et, en première approximation, aussi avec celui des valeurs qu'ont les électronégativités des éléments correspondants (cf. fig. 12 et 25).

Aux températures élevées le phénomène se trouve quelque peu compliqué: aux points de transitions de phase de E ou de E_lO_m, conformément à l'équation $\Delta S_{tr.ph.} = \Delta H_{tr.ph.}/T_{tr.ph.}$, il y a un saut de ΔS (et partant de ΔS°), ce qui provoque une modification de la pente des droites. Si, par exemple, jusqu'à $t = 1105$ °C (point d'ébullition du magnésium) l'oxydation est traduite par le processus (XVI), autrement dit $\Delta n^g = -1$, on voit entrer dans la réaction, à commencer par cette température, du magnésium gazeux, et par conséquent on a $\Delta n^g = -3$.

La figure 104 permet de tirer un certain nombre de conclusions sur l'orientation de différentes réactions d'oxydo-réduction. En voici quelques-unes de ces conclusions. A $t = 810$ °C (à cette température la ligne en pointillé coupe la droite pour $2H_2O$), $\Delta G^\circ = 0$ et, conformément à l'équation $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ (II.20), la constante

d'équilibre de la réaction (I) est égale à l'unité. Etant donné qu'en l'occurrence $\Delta n^g = 0$, un mélange équilibré de CO_2, H_2, CO et H_2O sera constitué d'égales quantités de moles de corps de départ et de produits finals; à $t < 810$ °C prédomine le pouvoir réducteur de CO (qui s'exerce sur H_2O), à $t > 810$ °C, celui de H_2 (qui s'exerce sur CO_2).

L'intersection des lignes pour CO_2 et 2CO à $t = 710$ °C signifie qu'à $t < 710$ °C le carbone sera un réducteur plus énergique s'il se transforme en CO_2 ($\Delta G^\circ_{CO_2} < 2\Delta G^\circ_{CO}$), alors qu'à $t > 710$ °C son oxydation en CO correspond à la plus grande affinité chimique. Il s'ensuit que pour la réduction des oxydes on peut faire appel tant à la réaction

$$\text{C(graphite)} + 2\text{EO(cr)} = 2\text{E(cr)} + \text{CO}_2\text{(g)} \qquad \text{(XVII)}$$

qu'à la réaction

$$\text{C(graphite)} + \text{EO(cr)} = \text{E(cr)} + \text{CO(g)} \qquad \text{(XVIII)}$$

Les préparations industrielles de plusieurs métaux (Zn, Mg, Ge, Sc, etc.) et métalloïdes (Si, Sb, P_4, etc.) sont précisément fondées sur les réactions (XVII) et (XVIII).

Le déroulement des réactions (XVII) et (XVIII) vers la droite est favorisé par la température, l'effet produit par cette dernière étant d'autant plus considérable que l'oxyde est plus stable. Ainsi, la réduction de ZnO par le carbone requiert des températures relativement basses, la réduction de SiO_2 s'effectue à des températures plus hautes, et celle de MgO n'intervient qu'à une température très élevée. Comme on le voit également dans la figure 104, Pb et Fe peuvent être préparés à partir de leurs oxydes en réduisant ces derniers à chaud par l'oxyde de carbone.

Des assertions analogues se justifient pour l'interprétation des réactions du type

$$\text{E}''\text{(cr)} + \text{E}'\text{O(cr)} = \text{E}''\text{O(cr)} + \text{E}'\text{(cr)} \qquad \text{(XIX)}$$

qui s'apparentent aux réactions précitées, en vue d'établir pour elles un régime thermique optimal; il s'agit des réactions de Al sur les oxydes de Ba, Mn, Cr, Fe, etc. (*aluminothermie*), des réactions de Mg avec SiO_2, de K avec B_2O_3, de Ba avec PbO, etc. Ainsi, il est possible de démontrer que l'aluminothermie est réalisable si la condition suivante est remplie:

$$\Delta G_{\text{oxyde}} < -126 \text{ kcal/atome-g}.$$

Au-dessus de la ligne $2C + O_2 = 2CO$ se situe le domaine de la *carbothermie* (réduction d'un élément à partir de ses oxydes par le carbone), au-dessous, celui de la *métallothermie* (ici passent les lignes pour la plupart des éléments légers et rares). Plus forte est l'affinité d'un élément à l'oxygène, c.-à-d. que plus à droite se situe l'inter-

section de la ligne de E_lO_m avec celle de 2CO, plus haute sera la température à laquelle s'opère la réduction du carbone par l'oxyde.

De cette manière, à l'aide d'un graphique du type de la figure 104, il est facile de résoudre toute une gamme de problèmes, en particulier celui du choix d'un réducteur optimal. Le graphique permet notamment de choisir entre deux réducteurs éventuels — le silicium et le carbone — en vue d'assurer une meilleure réduction de V_2O_5 en V à 1000, 1500 et 2000 K. Le pouvoir réducteur de Si se voit baisser avec l'élévation de température. A 1000 K le carbone est incapable de réduire V_2O_5, à 1500 K il est déjà utilisable comme réducteur, et à 2000 K il devient un réducteur plus efficace que le silicium.

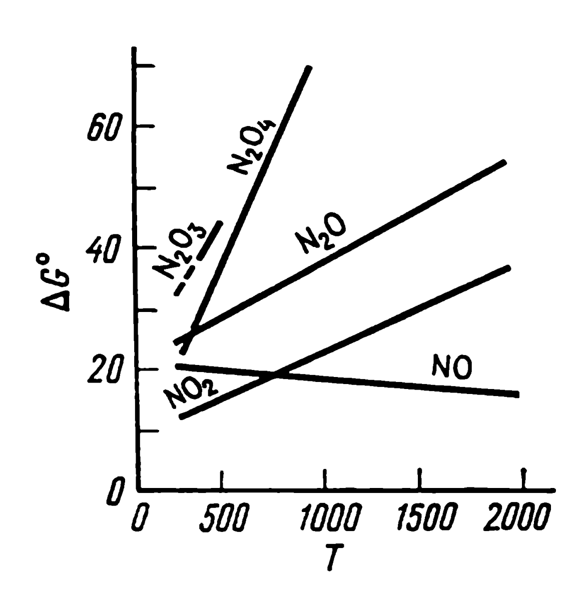


Fig. 105. Relation entre la variation d'énergie standard de Gibbs ΔG° (kcal/mole) pour la formation de divers oxydes d'azote et la température T (K)

Les exemples de ce genre sont très nombreux. Il faut cependant tenir compte de diverses perturbations qui sont de nature à compliquer fâcheusement le déroulement des réactions similaires à (XVI), (XVII), (XVIII) et (XIX), et dont les types sont la formation d'oxydes mixtes (oxydes de métaux en présence de SiO_2), de carbures (Ti), la formation de solutions solides, etc., sans perdre de vue, comme toujours, le problème de la vitesse de l'interaction.

La figure 105 montre une relation analogue à celle de la figure 104 et ayant trait aux oxydes d'azote. Autant que l'on sache, ces derniers s'obtiennent par voie indirecte. Cela s'explique par le fait que pour affaiblir les liaisons N≡N, très solides, il faut une température très haute. En même temps, pour la synthèse de N_2O, NO_2, N_2O_4, N_2O_3 et N_2O_5, $\Delta n^g < 0$, et partant $\Delta S < 0$. De ce fait, le second terme de l'équation $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ est grand et négatif ($\Delta H > 0$), déterminant ainsi une valeur positive de ΔG, ce qui revient à l'impossibilité de la synthèse des oxydes énumérés. La synthèse directe n'est possible que pour NO; cela tient au fait que NO est l'unique oxyde d'azote pour lequel ΔS ne soit pas négative. Pourtant, ΔS étant voisine de zéro (~3 UE), la synthèse de NO ne s'avère possible qu'aux températures très hautes, (~3000 K) auxquelles la vitesse de décomposition des molécules NO formées devient très grande ; pour empêcher la décomposition de ces dernières, il faut soumettre le mélange en équilibre à un refroidissement rapide (« trempage »).

BIBLIOGRAPHIE

1. АХМЕТОВ Н. Неорганическая химия (Chimie minérale). М., 1975.
2. ГЛИНКА Н. Общая химия (Chimie générale). Л., 1973.
3. ЗАЙЦЕВ О. Химическая термодинамика к курсу общей химии (Thermodynamique chimique appliquée au cours de chimie générale). М., 1973.
4. ИЗМАЙЛОВ Н. Электрохимия растворов (Electrochimie des solutions). М., 1966.
5. КАРАПЕТЬЯНЦ М. Статьи в «Сборнике научно-методических статей по химии» (Articles publiés dans le *Recueil d'articles en matière de chimie*). М., 1970, 1974, 1975.
7. КАРАПЕТЬЯНЦ М. Химическое сродство (Affinité chimique). М., 1972.
7. КАРАПЕТЬЯНЦ М. Конспект лекций по неорганической химии (подгруппы лития, бериллия, бора и углерода) [Résumé des conférences de chimie minérale (sous-groupes du lithium, du béryllium, du bore et du carbone]. М., 1973.
8. КАРАПЕТЬЯНЦ М., ДРАКИН С. Строение вещества (Structure des corps). М., 1970.
9. КАРГИН В., СЛОНИМСКИЙ Г. Краткие очерки по физико-химии полимеров (Précis de chimie physique des polymères). М., 1960.
10. КУДРЯВЦЕВ А. Составление химических уравнений (Etablissement d'équations chimiques). М., 1968.
11. Курс химии (Cours de chimie). Под ред. Дмитриева, Лучинского, Семишина. М., 1971.
12. ЛИЛИЧ Л. Некоторые аспекты современного представления о растворах электролитов (Certains aspects des théories modernes des solutions d'électrolytes). Л., 1967.
13. ЛИЛИЧ Л. Периодический закон и строение растворов (Loi périodique et structure des solutions. Dans le recueil *Chimie et thermodynamique des solutions*). Л., 1964.
14. МИСКИДЖЬЯН С. Краткое введение в современную теорию кислот и оснований и неводное титрование (Introduction succincte à la théorie moderne des acides et des bases et titrage non aqueux). М., 1966.
15. МИХАЙЛЕНКО Я. Курс общей и неорганической химии (Cours de chimie générale et minérale). М., 1966.
16. НЕКРАСОВ Б. Основы общей химии (Principes de chimie générale). М., т. I, 1965; т. II, 1967; т. III, 1970.
17. НОВИКОВ И. Введение в неорганическую химию (Introduction à la chimie minérale). Минск, 1973.
18. ПОЛТОРАК О. Химическая термодинамика и кинетика в курсе общей и неорганической химии (Thermodynamique et cinétique chimiques dans le cours de chimie générale et minérale). М., 1973.
19. УСАНОВИЧ М. Что такое кислоты и основания (Que sont les acides et les bases?). Алма-Ата, 1953.

20. ХОДАКОВ Ю. Общая и неорганическая химия (Chimie générale et minérale). М., 1959.
21. ХОМЯКОВ К. Лекции по общей химии (Conférences de chimie générale). М., 1957.
22. ЧЕРВИНСКИЙ К. Управление реакциями нефтехимического синтеза (Orientation des réactions de la synthèse pétrochimique). М., 1968.
23. ШАТЕНШТЕЙН А. Теория кислот и оснований (Théorie des acides et des bases). М., 1949.
24. ЩУКАРЕВ С. Неорганическая химия (Chimie minérale)., М., 1970.
25. ЩУКАРЕВ С. Лекции по общему курсу химии (Conférences de chimie générale). Л., 1962, 1964.
26. AUDRIETH L., KLEINBERG J. Non-Aqueous Solvents. New York, 1953.
27. AYLETT B., SMITH B. Problems in Inorganic Chemistry. London, 1965.
28. BARNARD A. Theoretical Basis of Inorganic Chemistry. New York, 1965.
29. CAMPBELL J. Why do Chemical Reactions Occur? New York, 1965.
30. Chemistry. An Experimental Science. Ed. by G. Pimentel. San Francisco, 1963.
31. COTTOH F., WILKINSON G. Advanced Inorganic Chemistry. New York.
32. LUDER W. The Electronic Theory of Acids and Bases. New York, 1965.
33. NENITEȘCU C. Chimie generale. București, 1963.
34. NICOLAÏEV L. Chimie moderne. Moscou, Editions « Mir », 1978.
35. PAULING L. General Chemistry. San Francisco, 1958.
36. REMY H. Lehrbuch der anorganischen Chemie. Leipzig, Bd. 1, 1960; Bd. 2, 1961.
37. SIENKO M., PLANE R., HESTER R. Inorganic Chemistry. Principles and Elements. New York, 1965.
38. SPICE J. Chemical Binding and Structure. Oxford, 1964.

Variations standard de l'énergie de Gibbs pour la formation de certains corps minéraux et organiques et leurs entropies standard

Les tables qui vont suivre présentent les valeurs de ΔG°_{298} et S°_{298}. Il est facile de trouver les valeurs de ΔH°_{298} à partir de ces données d'après l'équation $\Delta H^\circ_{298} = \Delta G^\circ_{298} + 298{,}16\ \Delta S^\circ_{298}$ (II,10).

Les valeurs citées sont essentiellement tirées de l'aide-mémoire *Constantes thermiques des corps*. Ouvrage en 10 fascicules. Rédigé sous la direction de l'académicien V. Glouchko, 1965-1973 (en russe). Sont utilisés en outre les ouvrages: V. Kiréev. *Méthodes de calculs pratiques dans la thermodynamique des réactions chimiques*. Moscou, 1970 (en russe); G. Naoumov, B. Ryjenko, I. Khodakovski. *Aide-mémoire de quantités thermodynamiques*. Moscou, 1971, (en russe); F. Rossini, D. Wagman, W. Ewans, S. Levine, J. Jaffe. *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*. Circ. Nat. Bur. Stand., 500, Washington, 1952; M. K. Karapétiantz, M. L. Karapétiantz. *Constantes thermodynamiques principales des corps minéraux et organiques*. Moscou, 1968 (en russe).

Les corps sont rangés par ordre alphabétique. Les composés hydrogénés de différents éléments (notamment les acides) sont rangés par ordre alphabétique des éléments (en fin). Les valeurs de ΔG°_{298} et S°_{298} pour les solutés (s) correspondent à une solution hypothétique dont la concentration en soluté est égale à 1 M mais dont l'état est le même qu'en cas de dilution infinie. Les valeurs de S°_{298} citées dans ce cas sont des quantités molaires partielles; elles sont souvent négatives. Outre l'état (s) correspondant à une dilution infinie, nous avons aussi donné des états hypothétiques d'une solution infiniment diluée contenant des entités non dissociées; ils sont suivis d'un astérisque. Les électrolytes infiniment dilués étant totalement dissociés en ions, les paramètres thermodynamiques des électrolytes dissous sont trouvés par addition des grandeurs correspondantes qu'ont les ions qui les constituent. Il faut souligner que dans bien des cas la précision des valeurs citées est aléatoire.

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
Ac (g)	—	44,916
Ac (cr)	0	15,00
Ac_2O_3 (cr)	—468	32,0
Ag (g)	58,80	41,32
Ag (cr)	0	10,17
Ag^+ (s)	18,43	17,36
AgBr (cr)	—23,24	25,6
AgCN (cr)	37,5	25,62
$Ag(CN)_2^-$ (s)	72,1	48,12
AgCl (g)	16,79	58,5
AgCl (cr)	—26,25	22,97
$AgClO_2$ (cr)	17,1	32,16
$AgClO_3$ (cr)	17,0	35,8
$AgClO_4$ (cr)	21	38,8
AgF (cr)	—44,91	20,0
$AgF \cdot 2H_2O$ (cr)	—160,1	40,14
$AgF \cdot 4H_2O$ (cr)	—273,8	62,99
AgH (g)	66,30	48,93
AgI (cr)	—15,86	27,6
AgN_3 (cr)	90,46	23,70
$Ag(NH_3)_2^+$ (s)	—4,20	58,86
$AgNO_2$ (cr)	4,55	30,6
$AgNO_3$ (s)	9,574	50,71
$AgNO_3$ (cr, II)	—8,03	33,68
AgO_2 (cr)	—2,625	44
Ag_2CO_3 (cr)	—104,5	40,0
Ag_2CrO_4 (cr)	—151,78	52,0
Ag_2MoO_4 (cr)	—179,2	54,7
Ag_2O (cr)	—2,69	28,91
Ag_2O_2 (cr)	—8,8	6,6
Ag_2S (cr, α)	—9,76	34,42
Ag_2S (cr, β)	—9,45	36,0
Ag_2SO_4 (cr, II)	—148,10	47,76
Ag_2Se (cr, α)	—12,2	36,02
Ag_2SeO_3 (cr)	—70,01	48,04
Ag_2SeO_4 (cr)	—81,53	63,285
Ag_2Te (cr, α)	—10,0	37,0
Ag_2WO_4 (cr)	—201,1	60,4
Al (g)	68,965	39,303
Al^+ (g)	207,826	35,812
Al_2 (g)	97,899	54,9
Al (cr)	0	6,775
Al^{3+} (s)	—117,59	—71,6
$AlBr_3$ (g)	—107,606	83,5
$AlBr_3$ (cr)	—117,255	43,08
AlI_3 (g)	—17,235	54,47
$AlCl_2$ (g)	—79,087	69,7
$AlCl_3$ (g)	—136,407	75,0
$AlCl_3$ (cr)	—150,234	26,12
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (cr)	—540,468	76,0
$Al(CH_3)_3$ (l)	—5,936	50,1
AlF (g)	—69,004	51,40
AlF_3 (g)	—285,45	66,2
AlF_3 (cr, I)	—342,05	15,89
AlF_6^{3-} (s)	—543,7 *	5,736 *
AlH (g)	54,989	44,87
AlH_3 (cr)	11,100	7,18
AlI (g)	3,870	59,24
AlI_3 (g)	—62,169	89,9
AlI_3 (cr)	—72,671	45,3
AlN (cr)	—68,694	4,82
$Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (cr)	—526,658	111,8
AlO (g)	15,171	52,17
AlO_2^- (s)	—198,88 *	—10,997 *
$Al(OH)_3$ (cr, γ)	—276,5	16,75
$Al(OH)_4^-$ (s)	—312,29 *	21,435 *
Al_2Br_6 (g)	—232,114	122,4
Al_2Br_6 (cr)	—234,509	86,16
Al_2Cl_6 (g)	—288,956	106,2
Al_2Cl_6 (cr, II)	—300,468	52,24
Al_2I_6 (g)	—135,562	139,7
Al_2I_6 (cr)	—145,342	90,6
Al_2O_3 (cr, α)	—378,17	12,17
$Al_2O_3 \cdot CaO$ (cr)	—527,9	27,3
$Al_2O_3 \cdot H_2O$ (cr)	—435,34	23,15
$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (cr)	—552,913	83,5
Al_2S_3 (cr)	—117,7	23
$Al_2(SO_4)_3$ (cr)	—741,13	57,17
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (cr)	—1105,006	112,1
Al_2SiO_5, andalousite (cr)	—584,33	22,28
Al_2SiO_5, sillimanite (cr)	—583,74	22,97
Al_4C_3 (cr, hex)	—46,932	21,26
Am (cr)	0	17,2
Am^{3+} (s)	—160,5	—38
Am^{4+} (s)	—110,2	—89
AmO_2 (cr)	—230	20
Am_2O_3 (cr)	—400	38
Ar (g)	0	36,982
Ar^+ (g)	362,596	39,745
As (g)	59,135	41,611
As (α, gris, cr)	0	8,51
As_2 (g)	34,115	57,89

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
As_4 (g)	20,995	78,8
$AsBr_3$ (cr)	—38,64	38
$AsCl_3$ (g)	—61,68	77,97
$AsCl_3$ (l)	—64,157	50,8
AsF_3 (g)	—216,605	69,06
AsF_3 (l)	—217,405	43,31
AsH_3 (g)	16,47	53,29
AsI_3 (cr)	—15,73	39,1
AsO_4^{3-} (s)	—155,00	—38,9
AsS (cr)	—8,4	15,18
As_2O_3 (cr, orthoromb)	—140,6	27,89
As_2O_5 (cr)	—187,35	25,2
As_2S_3 (cr)	—37,758	57,9
As_4O_6 (cr, octaédr. II)	—281,66	55,8
$HAsO_4^{2-}$ (s)	—171	1,1
$H_2AsO_4^-$ (s)	—180,6	28,3
H_3AsO_3 (s)	—152,9	47,0
H_3AsO_4 (s)	—183	49
At (g)	14,239	44,69
At_2 (g)	8,968	66,0
At^- (g)	—48,391	41,93
Au (g)	78,668	43,115
Au (cr)	0	11,33
$AuBr_3$ (cr)	—4,3	37,056
$AuBr_4$ (s)	—38,1	75
$Au(CN)_2^-$ (s)	64,4	29,5
AuCl (cr)	—3,5	20,526
$AuCl_3$ (cr)	—12,8	39,283
$AuCl_4^-$ (s)	—56,31 *	64,119 *
AuF (cr)	—14	20,8
AuF_3 (cr)	—71	27
AuI (cr)	—0,1	26,552
Au_2O_3 (cr)	18,8	32,1
$Au(OH)_3$ (cr)	—83,6	29
$AuTe_2$ (cr)	—2,266	33,87
B (g)	123,71	36,646
B^+ (g)	316,138	33,086
B_2 (g)	188,468	48,23
B (cr)	0	1,40
BBr (g)	46,924	53,75
BBrO (g)	—63,068	59,5
BBr_2 (g)	7,046	70,4
BBr_3 (g)	—55,349	77,6
BBr_3 (l)	—56,775	54,54
$B(CH_3)_3$ (g)	—8,653	75,3
BCl (g)	37,496	50,94
BClO (g)	—76,122	56,7
BCl_2 (g)	—17,717	65,2
BCl_3 (g)	—92,89	69,2
BCl_3 (l)	—92,537	49,3
BF (g)	—34,538	47,89
BFO (g)	—142,111	54,2
BF_2 (g)	—122,553	59,3
BF_2O (g)	—180,593	64,0
BF_3 (g)	—267,749	60,78
BF_4^- (s)	—354,2 *	42,12 *
BH (g)	98,42	41,05
BH_3 (g)	22,994	44,86
BI (g)	56,904	55,6
BI_2 (g)	39,177	74,0
BN (cr)	—54,195	3,54
BO (g)	—5,236	48,60
$B(OH)_4^-$ (s)	—275,56 *	24,152 *
BO_2 (g)	—71,325	54,85
BP (cr)	—22,663	6,4
BS (g)	47,722	51,64
B_2F_4 (g)	—337,164	76,1
B_2H_6 (g)	21,410	55,4
BO_2 (g)	—71,325	54,85
B_2O_3 (cr)	—285,33	12,90
B_2O_3 (am)	—	19,3
B_2S_3 (cr)	—56,9	25,4
B_4C (cr)	—13,6	6,48
B_5H_9 (g)	42,393	65,9
B_5H_9 (l)	41,613	44,03
$B_{10}H_{14}$ (cr)	47,828	42,1
HBO_2 (g)	—132,435	57,4
HBO_2 (cr, γ)	—175,93	11,7
H_3BO_3 (g)	—227,331	72,5
H_3BO_3 (cr)	—231,549	21,21
Ba (g)	34,60	40,664
Ba (cr)	0	14,5
Ba^{2+} (s)	—130,86	2,1
$BaBr_2$ (cr)	—175	35,5
$BaCO_3$ (cr, II)	—268,4	26,8
$BaCl_2$ (cr)	—198,2	29,56
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (cr)	—306,68	48,5
$Ba(ClO_3)_2$ (cr)	—133,1	56
$Ba(ClO_4)_2$ (cr)	—128	61
$BaCrO_4$ (cr)	—316,76	37,2
BaF_2 (cr)	—274,5	23,03
BaH (g)	37,2	52,3
BaI_2 (cr)	—145	40
$Ba(NO_3)_2$ (cr)	—190,0	51,1
BaO (g)	—36,434	56,252
BaO (cr)	—132,0	16,80

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
BaO_2 (cr)	—135	16
$Ba(OH)_2$ (cr)	—204	24
BaS (cr)	—104,5	18,7
$BaSO_3$ (cr)	—26,3	29
$BaSO_4$ (cr)	—323,4	31,6
$BaSiO_3$ (cr)	—364,7	26,2
$BaTiO_3$ (cr, II)	—371,5	25,82
$BaZrO_3$ (cr)	—558,0	29,8
Ba_2SiO_4 (cr)	—512,8	42,10
$Ba_3(PO_4)_2$ (cr)	—994	85
Be (g)	69,02	32,545
Be (cr)	0	2,28
Be^{2+} (s)	—91,1	47
$BeBr_2$ (cr)	—85	29
$BeCO_3$ (cr)	—226,6	16,1
$BeCl_2$ (cr, α)	—106,659	19,76
$BeCl_2 \cdot 4H_2O$ (cr)	—376	58
BeF_2 (cr)	—229,3	10,80
BeH (g)	69,51	42,24
BeH_2 (cr)	27,656	41,35
BeI_2 (cr)	—51	31
BeO (g)	24,91	47,208
BeO (cr)	—136,122	3,378
BeO_2^{2-} (s)	—155,3	—27
$Be(OH)_2$ (cr, α)	—195,15	13,4
$BeSO_4$ (cr)	—260,94	18,62
$BeWO_4$ (cr)	—318,894	27,60
Be_2C (cr)	—21,098	3,90
Be_3N_2 (cr)	—128,492	12,00
Bi (g)	40,537	44,669
Bi^+ (g)	209,49	41,91
Bi (cr)	0	13,6
Bi_2 (g)	42,488	65,14
$BiBr$ (g)	3,191	63,9
$BiCl$ (g)	—0,170	60,94
$BiCl_3$ (g)	—60,364	85,2
$BiCl_3$ (cr)	—74,84	41
BiF (g)	—13,134	58,32
BiH (g)	36,415	
BiI (g)	6,394	65,8
BiI_3 (cr)	—41,9	55,9
BiO (g)	22,242	58,81
BiO (cr)	—43	17
BiO^+ (s)	—34,54	—
$BiOCl$ (cr)	—76,71	24,5
$Bi(OH)_3$ (cr)	—139,3	28,2
BiS (g)	—24,622	61,7
$BiSe$ (g)	—28,125	64,4
$BiTe$ (g)	—30,534	66,3

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
Bi_2O_3 (cr)	—118,87	36,2
Bi_2S_3 (cr)	—36,5	47,9
Bi_2Se_3 (cr)	—25,4	38,6
Bi_2Te_3 (cr)	—17,998	60
Br (g)	19,69	41,803
Br^+ (g)	292,523	42,247
Br^- (g)	—57,042	39,049
Br^- (s)	—24,88	19,9
Br_2 (g)	0,749	58,645
Br_2 (l)	0	36,38
$BrCl$ (g)	—0,18	57,34
BrF (g)	—13,794	54,70
BrF_3 (g)	—54,849	69,9
BrF_3 (l)	—58,051	42,57
BrF_5 (g)	—83,712	76,3
BrO_3^- (s)	0,44	39,4
HBr (g)	—12,238	47,464
HBr (s)	—24,85	19,7
$HBrO$ (s)	—19,7	34
C (g)	160,056	37,76
C, diamant (cr)	0,677	0,566
C, graphite (cr)	0	1,372
C_2 (g)	186,832	47,63
C_3 (g)	173,599	56,8
C_5 (g)	219,127	74
$CBrN$ (g)	39,5	59,33
CBr_4 (g)	16,6	85,5
CCl (g)	97,442	53,64
$CClN$ (g)	31,32	56,42
CCl_2 (g)	50,336	63,6
CCl_2O (g)	—49,42	67,82
CCl_3 (g)	22,566	71,7
CCl_4 (g)	—14,50	74,07
CCl_4 (l)	—15,445	51,25
CF (g)	52,214	50,89
CF_2 (g)	—41,655	57,72
CF_3 (g)	—108,796	63,3
CF_4 (g)	—212,33	62,47
CH (g)	134,045	43,72
$CHBr_3$ (g)	7,767	79,03
$CHBr_3$ (l)	—1,2	52,8
$CHCl_3$ (g)	—16,39	70,72
CHF_3 (g)	—158,77	62,04
CH_2 (g)	86,830	43,2
CH_2Br_2 (g)	0,66	70,1
CH_2Cl_2 (g)	—16,50	64,55
CH_2Cl_2 (l)	—16,83	42,7
CH_2F_2 (g)	—99,92	58,94
CH_2I_2 (g)	24,403	74,07

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
CH_2O (g)	—26,266	52,26
CH_3 (g)	34,586	46,2
CH_3Br (g)	—6,70	58,76
CH_3COO^- (s)	—88,28	20,931
CH_3Cl (g)	—15,00	56,02
CH_3Cl (l)	—12,3	34,64
CH_3F (g)	—53,29	53,25
CH_3I (g)	3,91	60,67
CH_3OH (g)	—39,04	57,3
CH_3OH (l)	—39,94	30,26
CH_4 (g)	—12,146	44,53
CI_4 (g)	62,356	93,6
CN (g)	95,09	48,41
CN^- (s)	41,01	23,051
CNI	46,88	61,33
CNO^- (s)	—23,3	25,5
CNS^- (s)	21,5	34,906
CO (g)	—32,778	47,214
$CO(NH_2)_2$ (cr)	—47,020	25,00
$CO(NH_2)_2$ (s)	—48,42	41,975
COS (g)	—40,40	55,32
CO_2 (g)	—94,259	51,07
CO_3^{2-} (s)	—126,1	—13,395
CS (g)	42,687	50,30
CS_2 (g)	15,75	58,83
CS_2 (l)	15,396	36,10
C_2F_6 (g)	—301,489	79,3
C_2H_2 (g)	49,827	48,00
$C_2H_2F_2$ (g)	—74,932	63,38
$C_2H_3F_3$ (g)	—159,616	68,60
C_2H_4 (g)	16,334	52,41
$C_2H_4F_2$ (g)	—103,555	67,48
C_2H_5Cl (g)	—13,36	65,99
C_2H_5F (g)	—52,583	63,31
C_2H_5I (g)	5,199	70,8
C_2H_6 (g)	—7,883	54,85
C_2H_6O, éthanol (g)	—40,17	67,5
C_2H_6O, éthanol (l)	—41,637	38,48
C_2H_6O, éther diméthylique (g)	—26,956	63,7
C_2N_2 (g)	71,12	57,79
$(COO)_2^{2-}$ (s)	—159,866	7,0
C_6H_6, benzène (l)	29,72	41,41
C_6H_{10}, cyclohexène (l)	15,96	51,67
C_6H_{12}, cyclohexane (l)	6,37	48,84
C_6H_{14}, hexane-*n* (l)	—1,04	70,76
C_8H_{18}, octane-*n* (l)	3,92	111,55
C_8H_{18}, méthylheptane-2 (g)	3,05	108,81
C_8H_{18}, 2,3 diméthylhexane (g)	4,23	106,11
C_8H_{18}, 2,2, tétraméthylbutane-3,3 (g)	5,26	93,06
HCN (g)	29,709	48,21
HCN (l)	29,996	27,03
HCNO (s)	—27,71 *	32,024 *
HCOOH (g)	—83,98	59,45
HCOOH (l)	—86,57	30,82
HCOOH (s)	—89,14 *	38,909 *
HCO_3^- (s)	—140,19	22,124
H_2CO_3 (s)	—148,98 *	45,400 *
$H_4C_2O_2$, acide acétique (g)	—89,29	67,5
$H_4C_2O_2$, acide acétique (l)	—93,06	38,2
$H_4C_2O_4$, dimère de l'acide furmique (g)	—171	83
Ca (g)	34,31	36,992
Ca (cr, α)	0	9,97
Ca^{2+} (s)	—132,10	—13,2
$CaBr_2$ (cr)	—156,8	32
$CaBr_2 \cdot 6H_2O$ (cr)	—506,42	72,83
CaC_2 (cr, α)	—16	16,8
$CaC_2H_4 \cdot H_2O$ (cr)	—360,7	37,28
$CaCO_3$, calcite (cr)	—269,78	22,2
$CaCO_3 \cdot HgCO_3$ (cr)	—514,32	37,09
$CaCl_2$ (cr)	—179,05	27,2
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (cr)	—529	68,1
$CaCrO_4$ (cr)	—305,3	32
CaF_2 (cr)	—281,9	16,46
$CaHPO_4$ (cr)	—401,53	26,62
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (cr)	—514,76	45,28
CaH_2 (cr)	—32,6	10
CaI_2 (cr)	—127,56	34,72
$Ca(NO_3)_2$ (cr)	—177,34	46,2

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (cr)	—406,5	81
CaO (cr)	—144,3	9,50
$CaO \cdot B_2O_3$ (cr)	—459,90	25,1
$CaO \cdot 2B_2O_3$ (cr)	—756,94	32,2
$2CaO \cdot B_2O_3$ (cr)	—620,59	34,7
$3CaO \cdot B_2O_3$ (cr)	—779,08	43,9
CaO_2 (cr)	—143	10,3
$Ca(OH)_2$ (cr)	—214,77	19,93
CaS (cr)	—114,1	13,5
$CaSO_3$ (cr)	—	24,2
$CaSO_4$ (cr)	—315,56	25,5
$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, (cr, α)	—349,26	31,2
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (cr)	—429,19	46,31
$CaSiO_3$ (cr, α)	—369,05	20,9
$CaSiO_3$ (cr, β)	—370,3	19,6
$CaWO_4$ (cr)	—376,9	30,2
Ca_3N_2 (cr)	—88,1	25
$Ca_3(PO_4)_2$ (cr, α)	—929,7	57,6
$Ca_3(PO_4)_2$ (cr, β)	—932	56,6
Cd (g)	18,461	40,066
Cd (cr, α)	0	12,37
Cd^{2+} (s)	—18,56	—16,947
CdBr (g)	6,243	62,9
$CdBr_2$ (cr)	—70,71	33,18
$CdBr_2 \cdot 4H_2O$ (cr)	—297,48	74,23
$CdCO_3$ (cr)	—161,2	23
CdCl (g)	0,262	60,1
$CdCl_2$ (cr)	—82,04	27,55
CdF_2 (cr)	—155,23	20
CdH (g)	55,73	50,76
CdI (g)	8,242	64,7
CdI_2 (cr)	—48,117	37,84
CdO (cr)	—54,81	13,1
$Cd(OH)_2$ (cr)	—113,23	22,24
CdS (cr)	—36,61	17,0
$CdSO_4$ (cr)	—196,91	29,41
CdSe (cr)	—32,7	23,1
$CdSiO_3$ (cr)	—264,401	23,3
CdTe (cr)	—23,553	22,70
Ce (cr)	0	15,3
Ce^{3+} (s)	—162	—47
Ce^{4+} (s)	—111	—84
$CeCl_3$ (cr)	—239,7	41,0
CeF_3 (cr)	—382,7	27,54
CeO_2 (cr)	—245,0	14,89
$Ce(OH)_3$ (cr)	—303,2	26,4
CeS (cr)	—116,7	18,7
$Ce(SO_4)_2$ (cr)	—507	48
Ce_2O_3 (cr)	—405,9	36,0
Cl (g)	25,174	39,457
Cl^+ (g)	325,236	40,019
Cl^- (g)	—57,326	36,627
Cl^- (s)	—31,37	13,51
Cl_2 (g)	0	53,293
ClF (g)	—12,278	52,06
ClF_3 (g)	—29,4	67,28
ClF_3 (l)	—15,106	44,95
ClO (g)	23,326	54,14
ClO^- (s)	—8,75	7,88
ClO_2 (g)	29,24	61,43
ClO_2^- (s)	4,1	24,2
ClO_3^- (s)	—0,05	39,3
ClO_4^- (s)	—0,81	43,9
Cl_2O (g)	22,52	63,63
HCl (g)	—22,656	44,644
HCl (s)	—31,37	13,5
HClO (g)	—16,948	56,51
HClO (s)	—19,17	25,54
$HClO_4$ (g)	21,958	70,8
$HClO_4$ (l)	18,69	45,02
Co (g)	91,737	42,879
Co (cr)	0	7,18
Co^{2+} (s)	—12,82	—26,4
Co^{3+} (s)	—31,00	—68,122
$CoBr_2$ (cr)	—50	32
$CoCO_3$ (cr)	—153,0	21,18
$CoCl_2$ (cr)	—63,884	26,21
CoF_2 (cr)	—148,355	19,59
CoF_3 (cr)	—169	22,3
CoI_2 (cr)	—24	38
$Co(NH_3)_6^{2+}$ (s)	—57	—
$Co(NH_3)_6^{3+}$ (s)	—52,9 *	79,725 *
$Co(NH_3)_5Cl^{2+}$ (s)	—86,2	96,1
$Co(NH_3)_5 \times H_2O^{3+}$ (s)	—97,7 *	76,026 *
$Co(NH_3)_5SO_4^+$ (s)	—231,9	—
$Co(NO_3)_2$ (cr)	—55	46
CoO (cr)	—51,4	12,6
$Co(OH)_2$ (cr)	—109,3	20
$Co(OH)_3$ (cr)	—142,547	24
CoS (cr)	—20,2	14,9
$CoSO_4$ (cr)	—187,19	28,07
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (cr)	—591,665	97,05
Co_3C (cr)	7,1	29,8
Co_3O_4 (cr)	—183,69	24,6

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
Cr (g)	84,28	41,634
Cr (cr)	0	5,65
$Cr(CO)_6$ (g)	—227,2	116,53
$CrCl_2$ (cr)	—85,15	26,09
$CrCl_3$ (cr)	—118,0	30,0
CrF_2 (cr)	—170	20
CrF_3 (cr)	—249	22,44
CrI_2 (cr)	—55	37
CrN (cr)	—257	8
CrO_3 (cr)	—120,7	15,9
CrO_4^{2-} (s)	—172,29	11,0
$Cr(OH)_2$ (cr)	—137,7	19,4
$Cr(OH)_3$ (cr)	—202,4	22,8
Cr_2O_3 (cr)	—253,2	19,4
$Cr_2O_7^{2-}$ (s)	—307,75	60,7
Cr_3C_2 (cr)	—19,4	20,42
Cr_4C (cr)	—16,8	25,3
Cr_7C_3 (cr)	—43,8	48,0
$HCrO_4^-$ (s)	—181,16	43,1
Cs (g)	12,176	41,9442
Cs (cr)	0	20,16
Cs^+ (cr)	—69,69	31,6
Cs_2 (g)	18,417	67,86
CsBr (cr)	—90,5	27,9
$CsBrO_3$ (cr)	—68,0	38,8
CsCl (cr)	—97,23	24,18
$CsClO_4$ (cr)	—75,16	41,89
CsF (cr)	—126,1	22,23
CsH (cr)	—7,0	19
CsH (g)	24,3	51,36
$CsHCO_3$ (cr)	—199	31
CsI (cr)	—82,09	29,41
$CsNO_3$ (cr)	—94	35
CsOH (cr)	—85	20
Cs_2CO_3 (cr)	—24,5	43
Cs_2O (cr)	—66	30
Cs_2O_3 (cr)	—86	29
Cs_2O_4 (cr)	—92	31
Cs_2S (cr)	—78	35
Cs_2SO_4 (cr)	—311	50,65
Cu (g)	71,198	39,743
Cu (cr)	0	7,923
Cu^+ (s)	11,95	10,605
Cu^{2+} (s)	15,67	—22,165
CuBr (g)	18,884	59,32
CuBr (cr)	—23,80	22,97
$CuBr_2$ (cr)	—31,326	35
$CuBr_2 \cdot 4H_2O$ (cr)	—258	70
$CuCO_3$ (cr)	—123,8	22,0
CuCl (g)	12,673	56,67
CuCl (cr)	—28,70	20,8
$CuCl_2$ (cr)	—40,97	25,83
$CuCl_2^-$ (s)	—58,42	50,384
CuCN (cr)	26,5	21,51
CuF (cr)	50	16
CuF_2 (cr)	—116,582	16,4
$CuFeS_2$ (cr)	—42,7	28,3
CuH (g)	58,91	46,93
CuI (g)	24,898	61,09
CuI (cr)	—16,65	23,1
CuI_2 (cr)	—3	39
$CuMoO_4$ (cr)	—193,5	31,5
$Cu(NH_3)_2^+$ (s)	—7,29 *	28,14 *
$Cu(NH_3)_4^{2+}$ (s)	—26,65 *	67,042 *
$Cu(NO_3)_2$ (cr)	—28	46
CuO (cr)	—30,92	10,19
$Cu(OH)_2$ (cr)	—85,89	20
CuS (cr)	—12,80	15,9
$CuSO_4$ (cr)	—158,17	26,1
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (cr, II)	—449,30	71,8
$CuWO_4$ (cr)	—223,1	36
Cu_2O (cr)	—35,98	22,21
Cu_2S (cr)	—21,2	28,9
Cu_2SO_4 (cr)	—156	44
Dy (g)	60,79	46,794
Dy (cr)	0	17,90
Dy^{3+} (s)	—163	—43
$DyCl_3$ (cr, β)	—220	35
DyI_3 (cr, β)	—143	52
$Dy(OH)_3$ (cr)	—420	36
Dy_2O_3 (cr)	—423,93	35,8
Er (g)	67,20	46,3473
Er (cr)	0	17,49
Er^{3+} (s)	—152	—50
$ErCl_3$ (cr, γ)	—211,4	37,8
$ErCl_3 \cdot 6H_2O$ (cr)	—578	95,3
ErI_3 (cr, β)	—138	52
Er_2O_3 (cr)	—432,18	36,6
Eu (g)	34,0	45,09
Eu (cr)	0	18,597
Eu^{3+} (s)	—160	—50
$EuCl_3$ (cr)	—200	35,1
$Eu(OH)_3$ (cr)	—281,3	26,7
Eu_2O_3 (cr)	—366,7	35,1

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE	Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
F (g)	14,92	37,92	**Fr (g)**	11,145	43,48
F^+ (g)	416,529	38,626	Fr (cr)	0	22,50
F^- (g)	—63,722	34,767	Fr_2O (cr)	72	38
F^- (s)	—66,92	—3,35	**Ga (g)**	56,125	40,375
F_2 (g)	0	48,45			
FO (g)	31,503	52,07	Ga^+ (g)	194,85	38,642
F_2O (g)	10,15	59,03	Ga_2 (g)	85,387	61,1
HF (g)	—65,203	41,510	Ga (cr, l)	0	9,82
HF_2^- (s)	—138	22	Ga^{3+} (g)	—18,18	38,63
			Ga^{3+} (s)	—38,7	—78,90
Fe (g)	88,747	43,111	GaBr (g)	—18,289	60,14
Fe (cr)	0	6,49	$GaBr_3$ (cr)	—85	40
Fe^{2+} (s)	—18,86	—31,279	$GaBr_4^-$ (s)	—132,9 *	43,172 *
Fe^{3+} (s)	—1,08	—73,843	GaCl (g)	—25,774	57,36
$FeBr^{2+}$ (s)	—26,93 *	—28,886 *	$GaCl_3$ (cr)	—114	35
$FeBr_2$ (cr)	—57	33	GaF (g)	—60,792	54,42
$FeBr_3$ (cr)	—58,9	43,9	GaF_3 (cr)	—225	20
$Fe(CN)_6^{3-}$ (s)	178,878	64,4	GaH (g)	44,81	47,72
$Fe(CN)_6^{4-}$ (s)	166,352 *	23,4 *	GaI (g)	—7,311	62,04
$FeCO_3$ (cr, I)	—158,96	22,8	GaI_3 (cr)	—52	50
$FeCO_3$ (s)	—144,96	—44,674	GaN (cr)	—19	10
$Fe(CO)_5$ (g)	—164,216	106,4	GaO (g)	27,531	55,17
$FeCl^{2+}$ (s)	—34,35 *	—35,187 *	GaOH (g)	—31,859	57,1
$FeCl_2$ (cr)	—72,26	28,2	$GaOH^{2+}$ (s)	—91,4	—
$FeCl_3$ (cr)	—79,824	34,019	$Ga(OH)_2^+$ (s)	—143,5	—
$FeCr_2O_4$ (cr)	—323,28	34,9	$Ga(OH)_3$ (cr)	—199,88	27,1
FeF_2 (cr)	—147,821	20,80	$Ga(OH)_4^-$ (s)	—241,6	—
FeF_3 (cr)	—232,393	23,50	GaP (cr)	—22,312	12,3
FI_2 (cr)	—29,693	40,6	GaS (cr)	—46,6	—
$FeMoO_4$ (cr)	—232,86	30,9	GaSb (cr)	—9,787	18,18
FeO (cr)	—58,389	14,52	GaSe (cr)	—38,579	16,8
$Fe(OH)^{2+}$ (s)	—54,88 *	—30,152 *	GaTe (cr)	—29,9	21,6
$Fe(OH)_2$ (cr)	—114,66	21	Ga_2O_3 (cr)	—238,583	20,31
$Fe(OH)_3$ (cr)	—167,22	25	Ga_2S_3 (cr)	—120,8	—
$FePO_6$ (cr)	—283,2	24,1	Ga_2Se_3 (cr)	—95,5	—
FeS (cr, α)	—24,09	14,41	Ga_2Te_3 (cr)	—62,7	—
FeS_2, pyrite (cr)	—36,29	12,65	Ga_4S_5 (cr)	—212,9	—
$FeSO_4$ (cr)	—195,93	25,7	**Gd (g)**	86,2	46,416
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (cr)	—600,284	97,8			
FeSe (cr)	—18,1	16,87	Gd (cr)	0	16,24
$FeSiO_3$ (cr)	256	23	Gd^{3+} (s)	—160	—47
$FeTiO_3$, ilménite (cr)	—277,05	25,3	$GdCl_3$ (cr)	—222,5	35
			$GdCl_3 \cdot 6H_2O$ (cr)	—583,7	93,6
$FeWO_4$ (cr)	—259,8	31,5	GdI_3 (cr)	—146	52
Fe_2N (cr)	2,6	24,2	Gd_2O_3 (cr)	—413,37	36,0
Fe_2O_3 (cr)	—176,95	20,9	**Ge (g)**	80,862	40,103
$Fe_2(SO_4)_3$ (cr)	—537,0	61,9			
Fe_2SiO_4 (cr)	—329,11	34,7	Ge (cr)	0	7,44
Fe_3C (cr, α)	4,49	25,9	Ge_2 (g)	101,48	60,4
Fe_3O_4 (cr, β)	—242,39	34,94	GeBr (g)	24,247	61,48
Fe_4N (cr)	0,85	37,106	$GeBr_2$ (g)	—25,994	76,0

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
$GeBr_4$ (g)	—77,214	94,7
GeC (g)	137,681	56,2
$GeCl$ (g)	14,298	58,63
$GeCl_2$ (g)	—45,082	70,4
$GeCl_4$ (g)	—111,379	83,1
$GeCl_4$ (l)	—119	60
GeF (g)	—16,767	55,91
GeF_2 (g)	—115,627	64,7
GeF_4 (g)	—274,847	74,2
GeH_4 (g)	27,046	51,90
GeI_2 (g)	4,403	79,8
GeI_2 (cr)	—26	36
GeI_4 (g)	—20,789	102,5
GeI_4 (cr)	—41	64
GeO (cr)	—50	12
GeO_2 (cr, I)	—119,689	13,21
GeS (g)	11,457	56,29
GeS (cr, I)	—16,962	15,77
GeS_2 (cr)	—36,463	20,9
$GeSe$ (cr, I)	—9,53	18,71
$GeSe_2$ (cr)	—14,797	26,9
$GeSi$ (cr)	112,263	59,3
$GeTe$ (cr)	—8,018	20,0
Ge_2C (g)	115,948	65,5
Ge_2H_6 (g)	49,94	71,1
H_2GeO_3 (s)	—182	43
H (g)	48,582	27,391
H^+ (g)	362,570	26,014
H^+ (s)	0	0
H^- (g)	31,772	26,015
H_2 (g)	0	31,195
HD (g)	—0,346	34,345
HT (g)	—0,277	35,428
He (g)	0	30,125
He^+ (g)	566,584	31,501
Hf (g)	146	44,642
Hf (cr)	0	10,41
HfC (cr)	—49,143	9,58
HfF_4 (cr)	—437,16	31,5
$HfCl_4$ (cr)	—215,79	45,6
HfN (cr)	—81,4	45,6
HfO_2 (cr)	—260,1	14,18
Hg (g)	7,624	41,792
Hg (l)	0	18,14
Hg^{2+} (s)	39,36	—6,012
Hg_2^{2+} (s)	36,71	19,642
$HgBr$ (g)	15,976	64,9

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
$HgBr_2$ (cr)	—37,16	42,98
$HgCO_3$ (cr)	—112,0	44,0
$HgCl$ (g)	14,88	62,1
$HgCl_2$ (cr)	—43,23	33,47
HgF_2 (cr)	—89	27,8
HgH (g)	51,724	52,49
HgI (g)	21,102	67,1
HgI_2 (cr, rouge)	—24,63	43,99
HgO (cr, rouge)	—14,022	16,80
HgO (cr, jaune, I)	—13,95	17,085
$Hg(OH)_2$ (cr)	—70,6	24,6
HgS (cr, α)	—12,1	19,7
$HgSO_4$ (cr)	—141,1	32,6
Hg_2Br_2 (cr)	—43,34	52,03
Hg_2CO_3 (cr)	—112,0	43,37
Hg_2Cl_2 (cr)	—50,38	46,8
Hg_2F_2 (cr)	—104,2	41,8
Hg_2I_2 (cr)	—26,57	56,23
$Hg_2(N_3)_2$ (cr)	179,3	48,56
Hg_2O (cr)	—13	31
Hg_2SO_4 (cr)	—149,97	47,97
Ho (g)	63,3	46,718
Ho (cr)	0	17,93
Ho^{3+} (s)	—160	—47
$HoCl_3$ (cr, γ)	—215	35
HoI_3 (cr, β)	—140,5	52
Ho_2O_3 (cr)	—428,20	37,8
I (g)	16,78	43,182
I^+ (g)	256,252	43,625
I^- (g)	—53,035	40,427
I^- (s)	—12,35	26,63
I_2 (g)	4,629	62,284
I_2 (cr, rhombique)	0	27,76
I_2 (s)	3,9	32,8
I_3 (g)	24,468	77,3
I_3^- (s)	—12,3	57,2
IBr (g)	0,86	61,83
ICl (g)	—1,389	59,14
ICl (cr, α)	—1,4	31
ICl_3 (cr)	—5,34	40,0
IF (g)	—28,008	56,42
IF_5 (g)	—182,583	78,3
IF_7 (g)	—198,728	83,6
IO^- (g)	34,102	58,62
IO_3^- (s)	—33,81	28,9
HI (g)	0,425	49,35
HI (s)	—12,33	26,6

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE	Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
HIO (s)	—23,7*	28,8*	$KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$ (cr)	—1228,94	164,3
HIO_3 (cr)	—34	28	KBF_4 (cr)	—425,325	12,000
In (g)	48,648	41,508	KBH_4 (cr)	—38,191	25,48
In (cr)	0	13,82	KBr (cr)	—90,20	22,93
In^+ (g)	189,027	40,129	$KBrO_3$ (cr)	—64,3	35,65
In^+ (s)	—4,37	—	KCN (cr)	—24,389	30,54
In^{2+} (s)	—12,79	—	KCl (g)	—55,787	57,116
In^{3+} (s)	—23,52	—60,341	KCl (cr)	—97,70	19,73
In_2 (g)	82,695	65,0	$KClO_3$ (cr)	—70,96	34,17
InAs (cr)	—11,6	18,6	$KClO_4$ (cr)	—71,79	36,15
InBr (g)	—17,868	62,03	$KCr(SO_4)_2$ (cr)	—510	57,4
InBr (cr)	—40,347	26,8	$KCr(SO_4)_2 \times 12H_2O$ (cr)	—1164	169,2
$InBr_3$ (cr)	—89,736	40	KF (cr)	—128,515	15,917
InCl (g)	—22,376	59,32	KH (g)	24,557	47,304
InCl (cr)	—39,203	22,7	KH (cr)	9	15
$InCl_2$ (cr)	—75,396	29,2	$KHCO_3$ (cr)	—207,16	26,1
$InCl_3$ (cr)	—129,4	33	KHF_2 (cr)	—205,653	25,00
InF (g)	—51,415	56,44	KH_2AsO_4 (cr)	—248,96	37,08
InH (g)	45,297	49,60	KH_2PO_4 (cr)	—338,43	32,23
InI (g)	9	64	KI (cr)	—77,66	24,9
InI_3 (cr)	—34	50	KIO_3 (cr)	—99,63	36,2
In_2O_3 (cr)	—198,835	25,8	KIO_4 (cr)	—95	38
InOH (g)	—29,455	59,0	$KMnO_4$ (cr)	—174,27	41,0
$In(OH)_3$ (cr)	—181,65	25,6	KNO_2 (cr)	—67	28
InP (cr, II)	—17,624	15,0	KNO_3 (cr)	—93,96	31,81
InS (cr)	—27,631	16,96	KN_3 (cr)	18,04	20,55
In_2S_3 (cr, III)	—80,592	39,1	KOH (cr)	—90,594	18,949
InSb (cr)	—6,131	20,82	KO_2 (cr)	—56,8	27,9
InSe (cr)	—27,055	20,05	$KReO_4$ (cr)	—237,9	40,12
$In_2(SO_4)_3$ (cr)	—570,196	72,2	$K_2B_4O_7$ (cr)	—794,734	49,80
Ir (g)	148,763	46,24	K_2CO_3 (cr)	—254,444	37,17
Ir (cr)	0	8,48	K_2CrO_4 (cr)	—308,26	47,8
IrCl (cr)	—18	25	$K_2Cr_2O_7$ (cr)	—451,17	69,6
$IrCl_2$ (cr)	—33,4	31,0	K_2O (cr)	—76,986	22,5
$IrCl_3$ (cr)	—46	36	K_2O_2 (cr)	102,723	27,0
IrO_2 (cr)	—45,035	14	K_2O_3 (cr)	—100	20
IrS_2 (cr)	—31,905	14,7	K_2O_4 (cr)	—101,3	22,4
Ir_2S_3 (cr)	—53,436	23,2	K_2PtCl_6 (cr)	—264,8	79
K (g)	14,500	38,297	K_2S (cr)	—97	27
K (l)	0,063	17,078	K_2SO_3 (cr)	—245	37
K (cr)	0	15,34	K_2SO_4 (cr, α)	—314,62	41,96
K^+ (g)	115,01	36,919	$K_3Fe(CN)_6$ (cr)	—12,4	100,4
K^+ (s)	—67,53	24,12	**Kr (cr)**	0	39,190
K_2 (g)	21,802	59,666	Kr^+ (g)	322,005	41,945
$KAg(CN)_2$ (cr)	9	34	**La (g)**	91,25	43,56
$KAlH_4$ (cr)	—23,8	31	La (cr, III)	0	13,6
$KAl(SO_4)_2$ (cr)	—534,29	48,9			

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
La^{3+} (s)	—165	—46
$LaCl_3$ (cr)	—238,41	34,8
$LaCl_3 \cdot 7H_2O$(cr)	—645,0	110,6
LaI_3 (cr)	—166	51
$La(OH)_3$ (cr)	—307,4	34,6
La_2C_3 (cr, hexagonal)	—407,7	30,43
La_2S_3 (cr)	—302	32
Li (g)	30,602	33,144
Li (cr)	0	6,753
Li^+ (g)	155,351	31,767
Li^+ (s)	—68,86	2,5
Li_2 (g)	40,519	47,050
$LiAlH_4$ (cr)	—11,56	21,0
$LiAlO_2$ (cr)	—269,429	12,751
$LiBH_4$ (cr)	—29,824	18,12
$LiBO_2$ (cr)	—229,87	12,351
LiBr (g)	—42,92	53,78
LiBr (cr)	—81	16,5
$LiBr \cdot 2H_2O$ (cr)	—197	27
LiCl (g)	51,926	50,864
LiCl (cr)	—91,786	14,173
$LiClO_4$ (cr)	—60,706	30,0
LiF (cr)	—139,746	8,523
LiH (g)	26,654	40,825
LiH (cr)	—16,368	4,788
$LiHF_2$ (cr)	—208,1	16,97
LiI (g)	—29,43	55,5
LiI (cr)	—64	18,3
LiN_3 (cr)	18,50	17,15
$LiNO_2$ (cr)	—80	20
$LiNO_3$ (cr)	—92	21
LiOH (cr)	—104,858	10,225
$LiOH \cdot H_2O$ (cr)	—163,44	17,07
Li_2C_2 (cr)	—13,415	14,00
Li_2CO_3 (cr)	—270,60	21,55
Li_2O (cr)	—133,348	9,056
Li_2SO_4 (cr)	—315,67	27,24
Li_2SiO_3 (cr)	—373,2	18,20
Li_2TiO_3 (cr)	—377,591	21,93
Li_3N (cr)	—37,142	9,00
Lu (g)	92,7	44,142
Lu (cr)	0	12,18
Lu^{3+} (s)	—156	—46
$LuCl_3$ (cr)	—210	35
LuI_3 (cr)	—132	51
Lu_2O_3 (cr)	—427,6	26,28

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
Mg (g)	26,74	35,50
Mg (cr)	0	7,81
Mg^{2+} (g)	202,936	36,8816
Mg^{2+} (s)	—108,81	—28,6
$Mg(AlO_2)_2$ (cr)	—523,46	19,26
MgB_2 (cr)	—21,378	8,60
$MgBr_2$ (cr)	—119,3	29,4
$MgBr_2 \cdot 6H_2O$ (cr)	—468,80	82,17
$MgCO_3$ (cr)	—246,02	15,70
MgC_2 (cr)	20,27	13,00
MgClOH (cr)	—175,0	19,8
$MgCl_2$ (cr)	—141,519	21,422
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (cr)	—505,0	87,5
$Mg(ClO_4)_2$ (cr)	—79	52
$MgCr_2O_4$ (cr)	—329,7	28,4
MgF (g)	—59,288	52,793
MgF_2 (cr)	—256,005	13,683
$MgFe_2O_4$ (cr)	—314,9	29,6
MgH (g)	33,928	46,141
MgH_2 (cr)	—8,8	7,436
MgI_2 (cr)	—86	32
$MgMoO_4$ (cr)	—309,7	28,4
$Mg(NO_3)_2$ (cr)	—140,63	39,2
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (cr)	—495,3	108,3
MgO (cr)	—135,985	6,44
$Mg(OH)_2$ (cr)	—199,25	15,10
MgS (cr)	—81,4	11
$MgSO_3$ (cr)	—222	22
$MgSO_4$ (cr)	—274,26	21,84
$MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (cr)	—628,9	83,2
$MgSiO_3$ (cr)	—349,33	16,19
$MgTiO_3$ (cr)	—354,37	17,80
$MgTi_2O_5$ (cr)	—565,65	30,4
Mg_2C_3 (cr)	17,729	24,00
Mg_2SiO_4 (cr)	—491,72	22,73
Mg_2TiO_4 (cr)	—489,133	27,52
$Mg_3(AsO_4)_2$ (cr)	—679	54
Mg_3N_2 (cr)	—95,82	21,00
$Mg_3(PO_4)_2$ (cr)	—848,1	45,29
Mn (g)	57,61	41,492
Mn (cr, α)	0	7,65
Mn^{2+} (s)	—54,96	—16,0
$MnBr_2$ (cr)	—87,4	33,5
$MnBr_2 \cdot 4H_2O$ (cr)	—309	70

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
$MnCO_3$ (cr)	—197,3	26,98
$MnCl_2$ (cr)	—105,4	28,26
MnF_2 (cr)	—179,4	22,25
MnI_2 (cr)	—63,1	36,5
$Mn(NO_3)_2$ (cr)	—120,3	40
MnO (cr)	—86,75	14,27
MnO_2 (cr)	—111,3	12,68
MnO_4^- (s)	—107,4	45,7
MnO_4^{2-} (s)	—105,23	46,9
$Mn(OH)_2$ (cr)	—147,4	19,5
$Mn(OH)_3$ (cr)	—181	24
MnS (cr, I, vert)	—52,0	18,7
$MnSO_4$ (cr)	—238,9	26,8
$MnSe$ (cr, I)	—38,7	21,7
$MnSiO_3$ (cr)	—296,55	21,3
Mn_2O_3 (cr)	—209,85	26,4
$Mn_2(SO_4)_3$ (cr)	—581	62
Mn_2SiO_4 (cr)	—390,15	39,0
Mn_3C (cr, II)	—3,75	23,6
Mn_3O_4 (cr, α)	—305,85	35,5
$Mn_3(PO_4)_2$ (cr)	—683	71,6
Mo (g)	146,4	43,46
Mo (cr)	0	6,85
$MoBr_2$ (cr)	—26	34
$MoBr_3$ (cr)	—34	39
$MoBr_4$ (cr)	—37	52
$MoBr_5$ (cr)	—41	63
$Mo(CO)_6$ (g)	—205,4	118,0
$MoCl_2$ (cr)	—59,12	27
$MoCl_3$ (cr)	—85	33
$MoCl_4$ (cr)	—93,60	43
$MoCl_5$ (cr)	—100,4	53,8
$MoCl_6$ (cr)	—92,88	61
MoF_6 (cr)	—352,0	62,061
MoI_2 (cr)	—13	40
MoI_3 (cr)	—15	50
MoI_4 (cr)	—20	64
MoI_5 (cr)	—19	78
MoO_2 (cr)	—127,45	11,06
MoO_3 (cr)	—159,7	18,58
MoO_4^{2-} (s)	—20,2	14
Mo_2C (cr)	—11,2	15,73
MoS_2 (cr)	—54,03	14,96
Mo_2C (cr)	—11	13,0
N (g)	108,888	36,613
N^+ (g)	443,784	38,615
N_2 (g)	0	45,769

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
N_2^+ (g)	358,861	47,12
N_3 (g)	118,907	53,2
N_3^- (s)	83,2	25,8
NBr (g)	67,372	56,25
NF (g)	60,310	51,1
NF_2 (g)	13,166	59,71
NF_3 (g)	—20,178	62,28
NH (g)	79,740	43,30
NH_2 (g)	43,854	46,52
NH_2OH (g)	—0,866	56,3
NH_3 (g)	—3,993	46,04
NH_3 (s)	—6,35	26,6
$NH_3 \cdot 0,5H_2O$ (l)	—31,945	31,97
$NH_3 \cdot 2H_2O$ (l)	—117,821	55,67
NH_4^+ (g)	169,474	44,5
NH_4^+ (s)	—19,00	27,32
$NH_4Al(SO_4)_2$ (cr)	—487,47	51,7
$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (cr)	—1179,525	163,9
NH_4Br (cr)	—41,753	26,97
NH_4CNS (s)	3,18	61,6
NH_4Cl (cr)	—48,558	22,9
NH_4ClO (s)	—27,8	37
NH_4ClO_4 (cr)	—21,11	44,02
NH_4F (cr)	—83,28	17,20
NH_4HCO_3 (cr)	—159,2	28,9
NH_4HF_2 (cr)	—155,6	27,61
NH_4HS (cr)	—12,1	23,5
$NH_4H_2AsO_4$	—200,13	41,12
$NH_4H_2PO_4$ (cr)	—289,40	36,32
NH_4I (cr)	—26,9	28
NH_4NO_3 (cr)	—43,94	36,1
NH_4N_3 (cr)	65,5	26,9
NH_4OH (l)	—60,74	39,57
NH_4OH (s)	—63,04*	43,3*
$(NH_4)_2SO_4$ (cr)	—215,43	52,6
NO (g)	20,693	50,33
NO^+ (g)	235,204	47,25
NOBr (g)	19,059	65,38
NOCl (g)	15,97	62,53
NOF (g)	—12,12	59,27
NOI (g)	22,09	67,673
NO_2 (g)	12,320	57,40
NO_2^- (s)	—8,86	33,35
NO_3^- (s)	—26,67	35,18
NS (g)	40,653	53,06
N_2F_4 (g)	19,005	74,9
N_2H_4 (g)	38,023	57,0
N_2H_4 (l)	35,671	29,0
N_2H_4 (s)	30,6	33

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
N_2O (g)	24,884	52,55
N_2O_3 (g)	33,579	73,4
N_2O_4 (g)	23,522	72,6
N_2O_4 (l)	23,29	50,0
N_2O_5 (g)	27,63	85,0
N_2O_5 (cr)	27,271	42,6
HN_3 (g)	78,401	57,08
HN_3 (l)	78,202	33,6
HNO_2 (g)	—10,893	60,8
HNO_2 (s)	—13,3	36,5
HNO_3 (g)	—17,889	63,79
HNO_3 (l)	—19,322	37,20
$HNO_3 \cdot H_2O$ (l)	—78,531	51,84
$HNO_3 \cdot 3H_2O$ (l)	—193,810	82,9
$HN_2O_2^-$ (s)	20	34
$N_2O_2^{2-}$ (s)	35	6,6
Na (g)	18,475	36,7141
Na (cr)	0	12,24
Na^+ (g)	137,562	35,337
Na^+ (s)	—62,65	14,08
Na_2 (g)	23,807	54,994
$NaAlCl_4$ (cr)	—249,0	45,0
$NaAlH_4$ (cr)	—11,6	29,6
$NaAlO_2$ (cr)	—255,561	16,826
$NaAlSiO_4$, néphéline (cr)	—468,62	29,7
$NaAlSi_2O_6$ (cr)	—677,42	31,9
$NaAlSi_3O_8$, albite (cr)	—883,98	50,2
$NaBH_4$ (cr)	—30,38	24,232
$NaBO_2$ (cr)	—220,554	17,573
NaBr (cr)	—83,49	21,8
$NaBr \cdot 2H_2O$ (cr)	—198	42
$NaBrO_3$ (cr)	—60,38	31,2
NaCN (cr)	—19,227	28,315
NaCNO (cr)	—19,462	29,84
NaCNS (cr)	—37	27
NaCl (g)	—48,117	54,897
NaCl (cr)	—91,788	17,236
$NaClO_2$ (cr)	—55	27
$NaClO_3$ (cr)	—63,21	53,4
$NaClO_4$ (cr)	—60,785	34,0
NaF (g)	—74,71	51,983
NaF (cr)	—129,866	12,260
$NaF \cdot HF$ (cr)	—193,0	21,73
NaH (g)	24,602	45,00
$NaHCO_3$ (cr)	—195,0	24,4
NaI (cr)	—68,193	24,0
$NaNO_2$ (cr)	—68	25
$NaNO_3$ (cr, II)	—87,45	27,85
NaOH (cr)	—90,87	15,40
NaO_2 (cr)	—52	27,7
$Na_2B_4O_7$ (cr)	—736,52	45,289
Na_2CO_3 (cr)	—250,50	33,17
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (cr)	—820,15	134,97
Na_2CrO_4(cr)	—294,05	43,0
Na_2MoO_4 (cr)	—323,6	38,1
Na_2O (cr)	—90,133	17,99
Na_2O_2 (cr)	—106,817	22,677
Na_2S (cr)	—86	23
Na_2SO_3 (cr)	—239,5	34,9
Na_2SO_4 (cr, II)	—302,78	35,73
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (cr)	—870,93	140,5
Na_2SeO_4 (cr)	—232	28
Na_2SiO_3 (cr)	—349,78	27,21
Na_2Te (cr)	—83	31,5
Na_3AlF_6 (cr)	—750,64	57,00
Na_3PO_4 (cr)	—427,56	41,54
Nb (g)	161,7	44,490
Nb (cr)	0	8,70
NbC (cr, α)	—33,1	8,46
$NbCl_5$ (cr)	—165,37	57,3
NbF_5 (cr)	—406,2	38,3
NbN (cr)	—50,0	9,0
NbO (cr)	—92,7	11,5
NbO_2 (cr)	—179,7	13,03
Nb_2O_4 (cr)	—354,5	29,7
Nb_2O_5 (cr)	—421,6	32,8
Nd (g)	69,9	45,243
Nd (cr)	0	16,99
Nd^{3+} (s)	—160	42
$NdCl_2$ (cr)	—160	31
$NdCl_3$ (cr)	—230,1	34,9
$NdCl_3 \cdot 6H_2O$ (cr)	—583	92
NdI_3 (cr)	—158	51
$Nd(OH)_3$ (cr)	—304,41	26,5
Nd_2O_3 (cr)	—411,1	36,9
Nd_2S_3 (cr)	—277	32
$Nd_2(SO_4)_3$ (cr)	—867	69
Ne (g)	0	34,947
Ne^+ (g)	496,456	37,801

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
Ni (g)	90,641	43,519
Ni (cr, α)	0	7,14
Ni^{2+} (s)	—10,89	—30,126
$NiBr_2$ (cr)	—49	31
$Ni(CO)_4$ (g)	—135,6	95,4
$NiCO_3$ (cr)	—147,688	20,6
$NiCl_2$ (cr)	—61,671	23,44
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (cr)	—410,9	83,7
NiF_2 (cr)	—145,873	17,60
$NiFe_2O_4$ (cr)	—228,713	30,3
NiC_2O_4 (cr)	—183,6	31,758
NiI_2 (cr)	—21,3	33,6
$Ni(NH_3)_4^{2+}$ (s)	—46,6	—
$Ni(NH_3)_6^{2+}$ (s)	—60,46*	85,204*
$Ni(NO_3)_2$ (cr)	—57	46
NiO (cr)	—50,573	9,08
$Ni(OH)_2$ (cr)	—109,55	19,1
$Ni(OH)_3$ (cr)	—129,061	23
NiS (cr, α)	—18,371	12,66
$NiSO_4$ (cr)	—182,545	24,82
$NiTiO_3$ (cr)	—267,8	17,8
Ni_3C (cr)	8	25,4
Np (cr)	0	12
$NpBr_3$ (cr)	—168	49
$NpBr_4$ (cr)	—175	58
$NpCl_3$ (cr)	—200	38
$NpCl_4$ (cr)	—216	48
$NpCl_5$ (cr)	—221	62
NpF_3 (cr)	—341	26
NpF_4 (cr)	—404	36
NpI_3 (cr)	—120	56
NpO_2 (cr)	—234	19,9
O (g)	55,393	38,467
O^+ (g)	369,731	37,009
O^- (g)	21,798	37,69
O_2 (g)	0	49,005
O_2^+ (g)	278,612	49,077
O_3 (g)	38,90	57,08
OH (g)	8,18	43,890
OH^+ (g)	312,261	43,657
OH^- (g)	—30,926	40,97
OH^- (s)	—37,60	—2,60
H_2O (g)	—54,638	45,106
H_2O (l)	—56,703	16,75
H_2O_2 (g)	—25,223	55,66
H_2O_2 (l)	—28,77	26,17
H_2O_2 (s)	—32,05	34,4
Os (g)	177,482	46,00
Os (cr)	0	7,8
OsO_4 (g)	—69,727	70,18
OsO_4 (cr, monocl.)	—72,302	32,7
OsO_4 (cr, jaune, II)	—71,5	32
OsS_2 (cr)	—31,53	13,1
P (g)	66,944	38,978
P^+ (g)	308,958	39,88
P (cr, blanc, III)	0	9,82
P (cr, noir, I)	—7,988	5,42
P (cr, rouge, tricl.)	—2,847	5,45
P_2 (g)	24,705	52,09
P_4 (g)	5,872	66,89
PBr_3 (g)	—37,21	83,2
PCl (g)	29,847	56,6
PCl_3 (g)	—62,25	74,50
PCl_3 (l)	—65,1	51,9
PCl_5 (g)	—71,02	87,1
PF_3 (g)	—223,63	65,15
PF_5 (g)	—362,629	70,0
PH (g)	53,011	46,87
PH_3 (g)	3,2	50,24
PH_4Br (cr)	—11,4	26,3
PH_4Cl (cr)	—16,9	—
PH_4I (cr)	0,402	29,4
PN (g)	18,475	50,44
PO (g)	—12,287	53,22
$POBr_3$ (g)	—92,538	86,0
$POCl_3$ (g)	—122,59	77,4
POF_3 (g)	—287,703	68,10
PS (g)	18,513	56,26
PO_4^{3+} (s)	—248,012	—52,92
$P_2O_7^{4-}$ (s)	—459,8	—25
P_4O_6 (g)	—350,033	82,9
P_4O_8 (g)	—532,3	92
P_4O_{10} (g)	—635,15	94,3
P_4O_{10} (cr, III)	—644,7	54,7
P_4S_3 (cr, II)	—26,954	48,60
P_4S_{10} (cr)	—79,743	91,24
HPO (g)	5,277	56,12
HPO_4^{2-} (s)	—260,91	—8,0
$H_2PO_4^-$ (s)	—268,72	21,9
$H_3PO_3^-$ (s)	—202,4	19
H_3PO_4 (cr)	—267,473	26,4

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
$H_3PO_4\cdot 0,5H_2O$ (cr)	—297,209	30,9
H_3PO_4 (s)	—274,2	37,8
$H_4P_2O_7$ (s)	—486,8	68
Pa (cr)	0	12,4
Pb (g)	38,766	41,889
Pb^{+} (g)	209,350	43,266
Pb (cr)	0	15,49
Pb^{2+} (s)	—5,83	3,111
Pb_2 (g)	50	65,0
PbBr (g)	2,485	65,04
$PbBr_2$ (g)	—33,825	80,8
$PbBr_2$ (cr)	—63,54	38,66
$Pb(CH_3)_4$ (g)	64,495	100,5
$PbCO_3$ (cr)	—149,588	31,3
PbCl (g)	—0,939	62,02
$PbCl_2$ (g)	—43,503	75,5
$PbCl_2$ (cr)	—75,06	32,09
$PbCrO_4$ (cr)	—195,24	40,5
PbF (g)	—26,117	59,61
PbF_2 (g)	—106,307	70,0
PbF_2 (cr)	—150,69	27,0
PbF_4 (cr)	—178	36
PbH (g)	54,391	52,74
PbI (g)	20,483	66,86
PbI_2 (g)	—14,409	84,6
PbI_2 (cr)	—41,48	41,91
$PbMoO_4$ (cr)	—225,7	39,7
$Pb(NO_3)_2$ (cr)	—60	51
$Pb(N_3)_2$ (cr)	126,3	35,76
PbO (g)	11,283	57,34
PbO (cr, jaune, I)	—44,98	16,42
PbO (cr, rouge, II)	—45,20	15,8
PbO_2 (cr)	—52,18	17,9
$Pb(OH)_2$ (cr)	—107,85	21
PbS (cr)	—23,61	21,8
$PbSO_4$ (cr, II)	—194,51	33,51
PbSe (cr)	—24,3	24,5
$PbSiO_3$ (cr, II)	—253,86	26,2
$PbWO_4$ (cr)	—250,0	40,2
$PbO\cdot PbCO_3$ (cr)	—195,6	48,5
Pb_2SiO_4 (cr, II)	—299,4	44,6
Pb_3O_4 (cr)	—144,88	50,5
$Pb_3(PO_4)_2$ (cr)	—581,4	84,4
Pd (g)	79,765	39,90
Pd (cr)	0	9,00
$PdBr_2$ (cr)	—22	33,5
$PdCl_4^{2-}$ (s)	—102,2*	70,980*
$PdCl_6^{2-}$ (s)	—105,3*	55,181*
PdO (cr)	—20,384	9,3
$Pd(OH)_2$ (cr)	—73,4	21
$Pb(OH)_4$ (cr)	—119,143	27
Pm (cr)	0	17,2
Pm^{3+} (s)	—168	—41
$PmCl_3$ (cr)	—234	33,5
Po (g)	26,149	45,127
Po (cr, II)	0	15,0
Po^{2+} (s)	17,4	
Po_2 (g)	23,484	67,88
PoO_2 (cr)	—46	17
Pr (g)	76,7	45,339
Pr (cr)	0	17,67
Pr^{3+} (s)	—170,3	—41,1
Pr^{4+} (s)	—96	—86
$PrCl_2$ (cr)	—156	31
$PrCl_3$ (cr, α)	—234,5	34,5
$PrCl_3\cdot 6H_2O$ (cr)	—588,2	90,9
$PrCl_3\cdot 7H_2O$ (cr)	—645,4	100,3
PrF_3 (cr)	—401	23
PrF_4 (cr)	—454	32
PrI_3 (cr)	—161	51
$Pr(OH)_3$ (cr)	—310	23
PrO_2 (cr)	—220	16
Pr_2O_3 (cr)	—414,8	31,0
Pr_6O_{11} (cr)	—1288,2	116,7
Pt (g)	124,465	45,960
Pt (cr)	0	9,93
$PtBr_2$ (cr)	—149	12,77
$PtBr_3$ (cr)	—20	26,6
$PtBr_4$ (cr)	—25	39,088
$PtCl_2$ (cr)	—22,3	52,49
$PtCl_3$ (cr)	—31,0	59,013
$PtCl_4$ (cr)	—39,15	64,026
$PtCl_4^{2-}$ (s)	—86,7*	37,029*
$PtCl_6^{2-}$ (s)	—115,986*	53,4*
$Pt(OH)_2$ (cr)	—64,283	24
PtS (cr)	—18,548	13,16
PtS_2 (cr)	—24,512	17,85
Pu (g)	74,113	42,3166
Pu (cr, α)	0	13,18
Pu^{3+} (s)	—141	—30,9

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
$PuCl_3$ (cr)	—213,368	38,00
PuF_3 (cr)	—353,454	27,00
PuH_2 (cr)	—24,329	14,30
PuI_3 (cr)	—134	56
PuO_2 (cr)	—240,203	19,7
Ra (g)	31,20	42,15
Ra (cr)	0	17,0
Ra^{2+} (s)	—134,5	13
$RaCl_2 \cdot 2H_2O$ (cr)	—311,7	50
$Ra(NO_3)_2$ (cr)	—140,3	52
RaO (cr)	—118	18
$RaSO_4$ (cr)	—326	35
Rb (g)	12,918	40,63
Rb (cr)	0	18,22
Rb^+ (s)	67,77	28,8
Rb_2 (g)	19,127	64,69
RbBr (cr)	—91,15	25,88
RbCl (cr)	—97,48	22,90
$RbClO_3$ (cr)	—71,83	36,3
$RbClO_4$ (cr)	—73,57	40
$RbHCO_3$ (cr)	—205	29
RbI (cr)	—77	28
$RbNO_3$ (cr)	—93	34
RbOH (cr, II)	—87	19
Rb_2CO_3 (cr)	—250	41
Rb_2O (cr)	—70	26
Rb_2O_2 (cr)	—84	25
Rb_2O_3 (cr)	—92	25
Rb_2O_4 (cr)	—94	28
Rb_2S (cr)	—81	32
Rb_2SO_4 (cr)	—314,81	47,19
Re (g)	175,29	45,13
Re (cr)	0	8,89
$ReBr_3$ (cr)	—33,6	44
$ReCl_3$ (cr)	—45,4	29,61
ReO_2 (cr)	—82,87	15,6
ReO_3 (cr)	—127,2	19,3
ReO_4^- (s)	—167,1	48,3
ReS_2 (cr)	—41,5	23
Re_2O_7 (cr)	—255,0	49,54
$HReO_4$ (cr)	—157,0	36,4
Rh (g)	122,020	44,387
Rh (cr)	0	7,53
RhCl (cr)	—12	20,0
$RhCl_2$ (cr)	—26,7	29
$RhCl_3$ (cr)	—40	38
$RhCl_6^{3-}$ (s)	—158	50
RhO (cr)	—16	13
Rh_2O (cr)	—19	27
Rh_2O_3 (cr)	—66,167	25,4
Rn (g)	0	40,096
Ru (g)	145,741	44,550
Ru (cr)	0	6,82
$RuCl_2$ (cr)	—35	40
$RuCl_3$ (cr)	—46,9	30,5
RuF_5 (cr)	—186,75	38,5
RuO_2 (cr)	—60,43	14,0
RuO_4 (cr)	—35,993	33,7
RuS_2 (cr)	—50,846	11,5
S (g)	55,546	40,084
S (cr, monocl., II)	0,090	7,78
S (cr, rhomb.)	0	7,63
S^+ (g)	294,643	39,082
S^{2-} (s)	20,41	—3,47
S_2 (g)	18,778	54,50
S_6 (g)	17	90
S_8 (g)	10,915	106,1
SCl (g)	23,501	57,2
SCl_2 (g)	—16,7	67,45
SF (g)	11,444	54,5
SF_2 (g)	—34,416	61,4
SF_4 (g)	—173,484	69,26
SF_5Cl (g)	—223,44	76,38
SF_6 (g)	—263,67	69,7
SO (g)	—6,128	53,02
SOCl (g)	—27,391	66,2
$SOCl_2$ (g)	—47,224	73,60
SOF_2 (g)	—166,359	66,58
SO_2 (g)	—71,752	59,29
SO_2Cl_2 (g)	—75,207	74,4
SO_2Cl_2 (l)	—73	51,7
SO_2F_2 (g)	—194,205	68,88
SO_3 (g)	—88,71	61,35
SO_3 (l)	—89,15	29,1
SO_3 (cr)	~—89	12,5
SO_3^{2-} (s)	—116,34	11,30
SO_4^{2-} (s)	—178,22	4,3
S_2Cl_2 (g)	6,429	76,7
S_2Cl_2 (l)	—6	40
S_2O (g)	—33,182	63,85
$S_2O_3^{2-}$ (s)	—123,5	0,90
$S_2O_4^{2-}$ (s)	—143	25
$S_2O_5^{2-}$ (s)	—189	25

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
$S_2O_6^{2-}$ (s)	—231	30
$S_2O_8^{2-}$ (s)	—266,01	59,5
$S_3O_6^{2-}$	—229	33
$S_4O_6^{2-}$ (s)	—246,6	36
$S_5O_6^{2-}$ (s)	—229	40
HS^- (s)	2,83	15,58
HSO_3^- (s)	—126,47	30,83
HSO_4^- (s)	—180,92	30,82
H_2S (g)	—8,081	49,16
H_2S (s)	—6,66	29
H_2SO_3 (s)	—128,56	55,5
H_2SO_4 (g)	—158,44	71,9
H_2SO_4 (l)	—164,983	37,50
$H_2SO_4 \cdot H_2O$ (l)	—227,391	50,56
H_2S_2 (g)	—1,074	62,3
Sb (g)	54,5	43,06
Sb^+ (g)	254,705	40,30
Sb (cr, III)	0	10,92
Sb_2 (g)	45,311	61,38
$SbBr_3$ (g)	—50,190	89,0
$SbBr_3$ (cr)	—57,441	50,2
$SbCl_3$ (g)	—71,59	80,9
$SbCl_3$ (cr)	—77,07	43,8
$SbCl_5$ (g)	—78,573	96,0
$SbCl_5$ (l)	—82,541	70,5
SbF (g)	—23,964	56,1
SbF_3 (cr)	—200	25
SbH_3 (g)	35,286	55,68
SbI_3 (g)	—14,703	95,5
SbI_3 (cr)	—23	51
SbN (g)	59,862	55,3
SbO (g)	18,322	56,94
SbO^+ (s)	—42	—
$Sb(OH)_3$ (cr)	—153	25,8
SbTe (g)	36,650	64,1
Sb_2O_3 (cr, orthorhomb.)	—150,0	29,4
Sb_2O_4 (cr)	—190,23	30,4
Sb_2O_5 (cr)	—206,68	29,9
Sb_2S_3 (cr, noir)	—37,30	43,4
Sb_4O_6 (cr, I)	—298,96	67,4
Sc (g)	80,34	41,748
Sc (cr)	0	8,28
Sc^{3+} (s)	—143,7	—63,2
$ScBr_3$ (cr)	—172	37
$ScCl_3$ (cr)	—207,8	30,7
$Sc(OH)_3$ (cr)	—297,0	22,3
Sc_2O_3 (cr)	—426,0	18,4

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
Se (g)	44,829	42,212
Se (cr, hexygonal, III)	0	10,07
Se (vitr.)	0,635	12,3
Se^+ (g)	269,805	41,768
Se^{2-} (s)	32,0	—6,70
Se_2 (g)	21,186	60,22
Se_6 (g)	20,739	110
$SeCl_2$ (g)	—22	70,1
$SeCl_4$ (cr)	—24	44
SeF_6 (g)	—222,023	75,0
SeO (g)	6,66	56,00
SeO_2 (g)	—31,559	63,3
SeO_2 (cr, tétragonal)	—42	14
SeO_3^{2-} (s)	—86,90	0,61
SeO_4^{2-} (s)	—106,24	14,98
HSe^- (s)	11,52	16,71
$HSeO_3^-$ (s)	—98,26	33,47
$HSeO_4^-$ (s)	—108,5	41,34
H_2Se (g)	4,71	52,30
H_2Se (s)	5,3	39,1
H_2SeO_3 (s)	—101,87	49,7
Si (g)	97,417	40,12
Si (cr)	0	4,50
Si^+ (g)	285,685	39,034
Si_2 (g)	127,96	55,3
SiBr (g)	32,418	59,14
$SiBr_2$ (g)	—19,628	72,5
$SiBr_3H$ (g)	—72,4	83,3
$SiBr_4$ (g)	—104,16	90,2
SiC (cr, α)	—14,42	3,94
SiCl (g)	20,436	56,81
$SiCl_2$ (g)	—40,926	66,6
$SiCl_2H_2$ (g)	—70	68,5
$SiCl_3$ (g)	—71,635	75,6
$SiCl_3H$ (g)	—118,402	74,89
$SiCl_4$ (g)	—147,61	79,1
$SiCl_4$ (l)	—143,0	60,363
SiF_2 (g)	—150,49	61,3
SiF_4 (g)	—375,84	67,4
SiF_6^{2-} (s)	—528,055	30,3
SiH (g)	79,922	47,31
$SiH(CH_3)_3$ (g)	—40,793	79,04
$SiH_2(CH_3)_2$ (g)	—29,514	71,7
SiH_3CH_3 (g)	0,377	61,3
$Si(CH_3)_4$ (g)	—42,078	86,1
$Si(CH_3)_4$ (l)	—41,973	66,26
SiH_4 (g)	13,67	48,89

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
SiI_2 (g)	5.719	75,8
SiN (g)	108,544	51,79
SiO (g)	—31,121	50,54
$SiOF_2$ (g)	—227,231	64,81
SiO_2 (g)	—78,267	54,4
SiO_2 (cr, α-quartz)	—204.75	10,00
SiO_2 (cr, α-cristoballite)	—204.17	10,2
SiO_2 (cr, α-tridymite)	—204,42	10,4
SiO_2 (tridymite)	—203.33	11,2
SiS (g)	12,384	53,43
Si_2H_6 (g)	30.124	65,6
Si_3N_4 (cr)	—153,6	24,2
$(NH_4)_2SiF_6$ (cr, II)	—567.343	66,98
Sm (g)	41.48	43,722
Sm (cr)	0	16,6
Sm^{2+} (s)	—123	—18
Sm^{3+} (s)	—159	—50
$SmCl_3$ (cr)	—233	34
$SmCl_3\cdot 6H_2O$ (cr)	—585	91,1
SmI_3 (cr, β)	—152,1	52,6
Sm_2O_3 (cr)	—412,84	36,1
$Sm_2(SO_4)_3\cdot 8H_2O$ (cr)	—1316	160,9
Sn (g)	63.875	40,243
Sn (cr, blanc, II)	0	12,32
Sn (cr, gris, cub., III)	0,03	10,55
Sn^{+} (g)	232,968	41,605
Sn^{2+} (s)	—6,51	—5,425
Sn^{4+} (s)	0,59	—53,994
SnBr (g)	9,622	62,97
$SnBr^{+}$ (s)	—33,04*	22,773*
$SnBr_2$ (cr)	—60	35
$SnBr_4$ (g)	—87,231	98,6
SnCl (g)	4,152	60,29
$SnCl^{+}$ (s)	—40,12*	26,119*
$SnCl_4$ (g)	—107,449	87,2
$SnCl_4$ (l)	—109,4	61,9
SnF (g)	—27,971	57,72
SnH (g)	56,544	50,93
SnH_4 (g)	44,881	54,65

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
SnI (g)	35,648	64.87
SnI_2 (cr)	—34,4	40
SnO (g)	—0,57	55,451
SnO (cr)	—61,40	13,5
$SnOH^{+}$ (s)	—61,0*	11,332*
$Sn(OH)_2$ (cr)	—117,5	21
$Sn(OH)_4$ (cr)	—226	37
SnO_2 (cr)	—124,25	12,5
SnS (g)	14,968	58,19
SnS (cr, α)	—25,87	18,4
$Sn(SO_4)_2$ (cr)	—346,8	37,1
SnS_2 (cr, II)	—17,708	20,9
SnSe (g)	17,976	61,04
SnTe (cr)	—14,6	24,5
Sr (g)	31,3	39,3251
Sr (cr)	0	12,5
Sr^{2+} (s)	—136,58	—6,5
$SrBr_2$ (cr)	—169,33	32,4
$SrCO_3$ (cr)	—275,5	23,2
$SrCl_2$ (cr)	—187,5	30,0
$SrCl_2\cdot 6H_2O$ (cr)	—533	83,73
SrF_2 (cr)	—282,16	19,63
SrH (g)	45,8	50,78
SrI_2 (cr)	—135	38
$SrMoO_4$ (cr)	—347,6	33,7
$Sr(NO_2)_2$ (cr)	—149	42
$Sr(NO_3)_2$ (cr)	—188,91	46,50
$Sr(NO_3)_2\cdot 4H_2O$ (cr)	—412	86,9
SrO (cr)	—137,3	13,00
$Sr(OH)_2$ (cr)	—208	21
SrS (cr)	—107,0	16,3
$SrSO_4$ (cr)	—323,46	26,5
$SrSeO_3$ (cr)	—230,84	30,36
$SrSeO_4$ (cr)	—248,86	27,0
$SrSiO_3$ (cr)	—373,24	23,1
$SrTiO_3$ (cr)	—379,0	26,0
$SrWO_4$ (cr)	—370,3	32,9
Ta (g)	176,67	44,241
Ta (cr)	0	9,92
TaC (cr)	—33,6	10,11
$TaCl_5$ (cr)	—179,36	56,4
TaF_5 (cr)	—428,01	40,6
TaN (cr)	—53,2	12
Ta_2O_5 (cr)	457,1	34,2
Tb (g)	83,60	48,5515
Tb (cr)	0	17,52

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
Tb^{3+} (s)	—165	—43
$TbCl_3$ (cr, β)	—224	35
TbO_2 (cr)	—216	19,8
Tb_2O_3 (cr)	—413,4	71,6
Tc (g)	—144,49	43,25
Tc (cr)	0	8,00
TcO_2 (cr)	—91	15
TcO_3 (cr)	—110	17,3
TcO_4^- (s)	—150,63	—75,0
Tc_2O_7 (cr)	—224,1	44
$HTcO_4$ (cr)	—141,8	33,3
Te (g)	36,336	43,642
Te (cr, II)	0	11,83
Te^+ (g)	244,262	43,198
Te_2 (g)	28,013	64,07
$TeBr_4$ (cr)	—30	17
$TeCl_4$ (cr)	—57	50
TeF_6 (g)	—292,078	80,3
TeO (g)	35,252	57,5
TeO_2 (g)	—13,731	65,3
TeO_2 (cr)	—63,236	15
H_2Te (g)	20,353	54,69
Th (g)	127,76	45,424
Th (cr, α)	0	12,76
Th^{4+} (s)	—175	—75
$ThBr_4$ (cr)	—218	56
ThC (cr)	—6,4	16,38
$ThCl_2O$ (cr)	—277,9	31,8
$ThCl_4$ (cr)	—264,0	46,8
ThF_4 (cr)	—478,43	33,95
ThI_4 (cr)	—131	65,0
ThO_2 (cr, cub.)	—279,4	15,59
$Th(OH)_4$ (cr)	—382,2	34,3
$Th(SO_4)_2$ (cr)	—551,2	35,4
Th_2S_3 (cr)	—258	36
Th_3N_4 (cr)	—310,0	42,7
Ti (g)	101,944	43,068
Ti (cr, α)	0	7,32
TiB_2 (cr)	—65,808	6,808
$TiBr_2$ (cr)	—88	30
$TiBr_3$ (cr)	—126	42,2
$TiBr_4$ (cr)	—141,079	58,227
TiC (cr)	—43,37	5,80
$TiCl_2$ (cr)	—112,97	25,30
$TiCl_3$ (cr)	—156,341	33,401
$TiCl_4$ (l)	—176,319	60,306

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
TiF_2 (cr)	—187	19
TiF_3 (cr)	—320,953	24,50
TiF_4 (cr, am.)	—372,661	32,016
TiH_2 (cr)	—25,127	7,10
TiI_2 (cr)	—64,563	35,3
TiI_3 (cr)	—80,515	46,0
TiI_4 (cr, α)	—90,803	58,831
TiN (cr)	—73,637	7,193
TiO (cr)	—116,89	8,33
TiO_2 (cr, rutile)	—212,28	12,01
Ti_2O_3 (cr, II)	—342,75	18,83
Ti_2O_5 (cr)	—553,781	30,92
Tl (g)	34,928	43,225
Tl (cr, α)	0	15,34
Tl^+ (g)	179,214	41,848
Tl^+ (s)	—7,75	30,163
Tl^{3+} (s)	51,33	—42,286
Tl_2 (g)	60,795	68,5
TlBr (g)	—18,518	63,96
TlBr (cr)	—40,01	29,30
TlCl (g)	—22,113	61,20
TlCl (cr)	—44,208	26,64
$TlClO_3$ (cr)	—9,601	40,4
$TlCl_3$ (cr)	—70	—
TlF (g)	—49,683	58,43
TlF (cr)	—73,18	22,87
TlF_3 (cr)	—123	—
TlH (g)	43,060	51,41
TlI (g)	—7,081	66,1
TlI (cr)	—29,95	30,52
$TlIO_3$ (cr)	—49,08	39,672
$TlNO_3$ (cr, III)	—36,704	39,3
TlN_3 (cr)	71,848	30,1
TlOH (g)	—25,637	61,0
TlOH (cr)	—46,8	21,0
TlSe (cr)	—14,328	24,6
Tl_2CO_3 (cr)	—147	38
Tl_2Cl_2 (cr)	—88,418	53,28
Tl_2F_2 (cr)	—146,36	45,74
Tl_2O (g)	—3,809	75,0
Tl_2O (cr)	—37,3	38,5
Tl_2O_3 (cr)	—76,81	32,3
Tl_2S (cr)	—20,98	—
Tl_2S_3 (cr)	—22,4	36,0
Tl_2SO_4 (cr)	—198,86	55,1
$Tl_2S_2O_3$ (cr)	—145,8	—
Tl_2Se (cr)	—22,1	41,01
Tl_2SeO_4 (cr)	—126,46	58,5

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE	Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
Tm (g)	47,2	45,4122	**V (g)**	112,0	43,5440
Tm (cr)	0	17,69	V (cr)	0	6,91
Tm^{3+} (s)	—158	—44,5	VCl_2 (cr)	—95,0	23,2
$TmCl_3$ (cr, γ)	—211,2	35	VCl_3 (cr)	—123,45	31,3
TmI_3 (cr, β)	—137	52	VCl_4 (l)	—120,4	56,2
Tm_2O_3 (cr)	—428,8	33,15	VF_4 (cr)	—317,5	29,3
U (g)	114,4	47,724	VN (cr)	—45,7	8,91
U (cr, α)	0	12,02	VO (cr)	—96,65	9,3
U^{3+} (s)	—116,9	—36,5	VO^{2+} (s)	—109	—26
U^{4+} (s)	—131,5	—82,6	V_2O_2 (cr)	—187	24
UBr_3 (cr)	—164,7	49	V_2O_3 (cr)	—272,35	23,5
UBr_4 (cr)	—188,5	58	V_2O_4 (cr, II)	—315,2	24,6
UC (cr)	—20,1	11,3	V_2O_5 (cr)	—339,4	31,3
UC_2 (cr)	—42	14	**W (g)**	193	41,550
UCl_2 (cr)	—19,2	19	W (cr)	0	7,80
UCl_2O_2 (cr)	—277	36,0	WBr_2 (cr)	—17	37
UCl_3 (cr)	—196,9	38,00	WBr_3 (cr)	27	55
UCl_3I (cr)	—204,4	54	WBr_5 (cr)	81,398	80,0
UCl_4 (cr)	—229,5	47,4	WBr_6 (cr)	—78,56	72,0
UCl_5 (cr)	—273,4	58	WCl_6 (cr)	—131,2	60,70
UCl_6 (cr)	—241,5	68,3	WF_6 (l)	—390,0	60,41
UF_3 (cr)	—339	28	WI_2 (cr)	—3	42
UF_4 (cr)	—438,3	36,25	WO_2 (cr)	—127,6	12,081
UF_5 (cr)	—461	45	WO_3 (cr, α)	—182,62	18,144
UF_6 (g)	—490,79	90,00	WO_4^{2-} (s)	—220	15
UF_6 (cr)	—491,96	54,45	WS_2 (cr)	—48,7	16,3
UH_3 (cr)	—17,353	15,24	H_2WO_4 (cr)	—247,698	28,0
UI_3 (cr)	—115,3	57	**Xe (g)**	0	40,529
UI_4 (cr)	—126,1	67	Xe^{+} (g)	278,893	43,284
UN (cr)	—75	18	**Y (g)**	91,9	42,868
$U(OH)_4$ (cr)	—352	16	Y (cr, α)	0	10,62
UO_2 (cr)	—246,9	18,63	Y^{3+} (s)	—160	50
UO_2^{2+} (s)	—246,4	18,5	YCl_3 (cr)	—227,7	33,0
UO_2F_2 (cr)	—371,65	33,40	$YCl_3 \cdot 6H_2O$ (cr)	—581	89
$UO_2(NO_3)_2$ (cr)	—273,1	66	YF_3 (cr)	—393,6	26,2
$UO_2(NO_3)_2$ (s)	—289,2	53	YH_2 (cr)	—	9,175
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (cr)	—620,0	120,8	YI_3 (cr)	—127,1	48
UO_2SO_4 (cr)	—412,5	37	$Y(OH)_3$ (cr)	—310,3	24,6
$UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ (cr)	—586,0	63	Y_2O_3 (cr)	—434,26	23,69
UO_3 (cr, γ)	—275,5	23,57	**Yb (g)**	28,29	41,352
US_2 (cr, orthorhom.)	—127,1	25,3	Yb (cr)	0	14,302
$U(SO_4)_2$ (cr)	—511	38,5	Yb^{2+} (s)	—122	—18
U_2N_3 (cr)	—194	29	Yb^{3+} (s)	—157	—46
U_3O_8 (cr)	—805,5	67,534	$YbCl_2$ (cr)	—174	32
			$YbCl_3$ (cr, γ)	—212,2	35

Suite

Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE	Corps	ΔG°_{298}, kcal/mole	S°_{298}, UE
$YbCl_3 \cdot 6H_2O$ (cr)	—57	91,6	$ZnSiO_3$ (cr)	—274,6	21,4
Yb_2O_3 (cr)	—412,69	31,8	ZnTe (cr)	—28,6	22,06
Zn (g)	22,703	38,45	$ZnWO_4$ (cr)	—270,1	33,8
Zn (cr, β)	0	9,95	**Zr (g)**	135,278	43,315
Zn^{2+} (s)	—35,173	—26,434	Zr (cr, α)	0	9,32
$ZnBr_2$ (cr)	—74,677	32,5	$ZrBr_2$ (cr)	—95,768	31,5
$ZnCO_3$ (cr)	—176,01	19,3	$ZrBr_3$ (cr)	—145,213	41,122
$ZnCl_2$ (cr)	—88,29	26,64	$ZrBr_4$ (cr)	—173,14	53,702
ZnF_2 (cr, α)	—170,538	17,61	ZrC (cr)	—46,194	7,964
ZnH (g)	55,988	48,76	$ZrCl_2$ (cr)	—121,386	27,0
ZnI_2 (cr)	—50,015	38,6	$ZrCl_3$ (cr)	—188,724	31,299
$ZnMoO_4$ (cr)	—241,6	31,1	$ZrCl_4$ (cr)	—212,477	41,358
$Zn(NH_3)_4^{2+}$ (s)	—72,80*	71,182*	ZrF_2 (cr)	—219,041	21,00
$Zn(NO_3)_2$ (cr)	—71,4	46	ZrF_3 (cr)	—341,425	16,325
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (cr)	—420,0	98,03	ZrF_4 (cr)	—432,596	25,024
			ZrH_2 (cr)	—29,32	8,374
ZnO (cr)	—76,64	10,43	ZrI_2 (cr)	—61,652	35,9
$Zn(OH)_2$ (cr, rhomb.)	—132,55	18	ZrI_3 (cr)	—94,389	48,897
			ZrI_4 (cr)	—114,882	61,412
ZnS, sphalérite (cr)	—47,973	13,80	ZrN (cr)	—80,47	9,288
			$Zr(OH)_4$ (cr)	—355,61	30,5
$ZnSO_4$ (cr)	—207,96	26,42	$ZrO(OH)_2$ (cr)	—312	22
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (cr)	—512,78	92,9	ZrO_2 (cr)	—248,502	12,036
			$Zr(SO_3)_2$ (cr)	—538,9	24,1
ZnSe (cr)	—39,294	20,0	$ZrSiO_4$ (cr)	—456,386	20,083

Conversion de certaines unités de mesure

Unité métrique	Unité SI
1 l	$1{,}0000 \cdot 10^{-3}$ m^3
1 ml	$1{,}0000 \cdot 10^{-6}$ m^3
1 g/cm^3	1000 kg/m^3
1 g/ml (kg/l)	1000 kg/m^3
1 cm^3/g	10^{-3} m^3/kg
1 ml/g	$1{,}0000 \cdot 10^{-3}$ m^3/kg
1 l/mole	$1{,}0000 \cdot 10^{-3}$ m^3/Kmole
t, °C	T, K = 273,15°
1 kg	9,80665 n *
1 dyn	10^{-5} n
1 at (atmosphère technique)	98066,5 n/m^2
1 atm (atmosphère physique)	101325 n/m^2
1 kgm	9,80665 J **
1 l·atm	101,328 J
1 cal	4,1868 J
1 cal/(mole·degré)	4,1868 J/(mole·degré)

* 1 newton (n) = (1 kg)·(1 m) : (1 s^2).
** 1 joule (J) = (1 n)·(1 m).

INDEX

TABLE DES MATIÈRES

TROISIÈME PARTIE

VITESSE ET MÉCANISME DES RÉACTIONS CHIMIQUES

QUATRIÈME PARTIE

SOLUTIONS

CINQUIÈME PARTIE

AFFINITÉ CHIMIQUE ET PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS ET DE LEURS COMPOSÉS (QUELQUES EXEMPLES)

